



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ENERGETICKÝ ÚSTAV

ENERGY INSTITUTE

**VLASTNOSTI PALIV: STANOVENÍ VLHKOSTI TUHÝCH
PALIV**

FUEL PROPERTIES: DETERMINATION OF MOISTURE SOLID FUELS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Michal Tretera

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Hana Lisá, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání bakalářské práce

Ústav: Energetický ústav
Student: **Michal Tretera**
Studijní program: Strojírenství
Studijní obor: Základy strojního inženýrství
Vedoucí práce: **Ing. Hana Lisá, Ph.D.**
Akademický rok: 2018/19

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Vlastnosti paliv: Stanovení vlhkosti tuhých paliv

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Voda obsažená v palivu snižuje jeho energetickou hodnotu a způsobuje problémy při mechanické úpravě paliva a jeho dopravě. Existuje několik postupů které obsah vody v palivu určují. Práce se zabývá popisem těchto metod a experimentálním ověřením vhodnosti a přesnosti jednotlivých metod na vybraných tuhých palivech.

Cíle bakalářské práce:

- vlastnosti tuhých biopaliv – hrubý rozbor
- zpracování postupů určování obsahu vody v palivu
- laboratorní určení obsahu vody ve vybraných tuhých palivech

Seznam doporučené literatury:

BALÁŠ, Marek. Kotle a výměníky tepla. Vyd. 2. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2013. ISBN 978-80-214-4770-7.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2018/19

V Brně, dne

L. S.

doc. Ing. Jiří Pospíšil, Ph.D.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá stanovením vlhkosti tuhých paliv. První část se věnuje rozdělení a klasifikaci tuhých paliv, hrubému rozboru tuhých biopaliv a rešerši metod pro stanovení obsahu vody v tuhých biopalivech. Popis vlivu obsahu vody na palivo je zahrnut v hrubém rozboru. Druhá část práce se zaměřuje na experimentální určení obsahu vody ve vybraných palivech zahrnujících třináct tuhých biopaliv a jedno tuhé alternativní palivo. K určení obsahu vody byly použity čtyři různé metody založené na sušení vzorků paliva a jedna metoda založená na destilaci paliva s xylemem. Pro všechny metody je zde popsán jejich postup a shrnuty výsledky měření.

Klíčová slova

obsah vody, vlhkost, tuhá biopaliva, sušení v sušárně, xyleneová zkouška

ABSTRACT

This bachelor's thesis deals with the determination of moisture content in solid fuels. First part contains classification of solid fuels, proximate analysis of solid biofuels and a research of methods for determination of moisture content in solid biofuels. Description of impacts of the moisture content on fuel is included in the proximate analysis. Second part of the thesis is experimental. Thirteen solid biofuels and one solid recovered fuel were measured to obtain their moisture content. The methods used to determine the moisture content include four different drying methods and a xylene distillation method. For each method there are details of the procedure and a summary of the results.

Key words

moisture content, moisture, solid biofuels, oven drying, xylene distillation method

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

TRETERA, Michal. *Vlastnosti paliv: Stanovení vlhkosti tuhých paliv* [online]. Brno, 2019. 51 s. [cit. 2019-05-21]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/116616>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Energetický ústav. Vedoucí práce Ing. Hana Lisá, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma **Vlastnosti paliv: Stanovení vlhkosti tuhých paliv** vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který tvoří přílohu této práce.

V Brně dne 21. května 2019

Michal Tretera

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji tímto Ing. Haně Lisé, Ph.D. za cenné připomínky a rady, které mi poskytla při vypracování závěrečné práce.

OBSAH

ÚVOD	11
1 Teoretická část.....	12
1.1 Tuhá paliva	12
1.1.1 Uhlí	12
1.1.2 Umělá uhelná paliva	12
1.1.3 Tuhá biopaliva	12
1.1.4 Tuhá alternativní paliva	13
1.1.5 Hrubý rozbor.....	13
1.2 Metody stanovení vlhkosti paliv.....	17
1.2.1 Stanovení oddělením vody od pevné fáze	17
1.2.2 Stanovení na základě specifických vlastností vody	19
1.2.3 Stanovení měřením veličin souvisejících s obsahem vody.....	21
2 Experimentální část.....	22
2.1 Měřená paliva	22
2.2 Odběr vzorků	24
2.3 Použité váhové metody.....	24
2.3.1 Referenční metoda	25
2.3.2 Zjednodušená metoda	26
2.3.3 Obsah vody v analytickém vzorku pro hrubý rozbor.....	27
2.3.4 Sušicí váhy	28
2.4 Použitá destilační metoda	28
2.5 Opatření při měření.....	30
2.6 Výsledky měření.....	30
2.6.1 Referenční metoda	31
2.6.2 Zjednodušená metoda	32
2.6.3 Obsah vody v analytickém vzorku pro hrubý rozbor.....	33
2.6.4 Sušicí váhy	34
2.6.5 Destilační metoda.....	36
ZÁVĚR.....	37
SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	38
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	42
SEZNAM OBRÁZKŮ	44
SEZNAM TABULEK.....	45
SEZNAM PŘÍLOH	46

ÚVOD

Vlhkost neboli obsah vody je jednou z důležitých vlastností tuhých paliv. Obsah vody především snižuje výhřevnost paliva a ovlivňuje průběh spalovacího procesu. Proto je za účelem optimalizace spalovacího procesu výhodné obsah vody v palivu předem znát.

Existuje mnoho metod, jak obsah vody v palivu určit. Jejich základní rozdělení je na metody přímé a nepřímé. Přímé metody jsou založeny na oddělení vody od pevné fáze sušením, případně destilací. Určení obsahu vody pomocí těchto metod se vyznačuje vysokou přesností, avšak také časovou náročností. Ve velkém množství případů se ale při stanovení obsahu vody vyžaduje rychlost. Pro tento účel slouží nepřímé metody. Ty určují obsah vody na základě specifických vlastností vody nebo měřením veličin, které s obsahem vody souvisí. Výsledky těchto metod jsou však pouze relativní a musejí se kalibrovat. Jejich přesnost tedy nedosahuje přesnosti přímých metod.

Z pohledu využívání a výzkumu tuhých paliv se v posledních letech přenáší pozornost z fosilních paliv, konkrétně z uhlí, spíše na obnovitelná paliva, jejichž zdrojem je biomasa. To zapříčiňuje postupně se tenčící zásoby fosilních paliv, a také v dnešní době často diskutované negativní vlivy spalování fosilních paliv na životní prostředí. Obsah vody je podstatný parametr všech druhů tuhých paliv. Pro tuhá biopaliva, která se získávají z biomasy, má však ještě větší význam. U biomasy totiž obsah vody velice kolísá v závislosti na čase i na druhu biomasy. Z těchto důvodů se tato práce zaměřuje konkrétněji právě na tuhá biopaliva.

1 Teoretická část

Jako palivo se označuje hmota, z níž se záměrně uvolňuje chemickou reakcí teplo. [1] Základní rozdělení paliv je podle jejich skupenství:

- tuhá,
- kapalná,
- plynná.

Dále se paliva mohou dělit podle jejich původu:

- fosilní,
- obnovitelné,
- odpadní. [2]

1.1 Tuhá paliva

Mezi tuhá paliva patří uhlí, umělá uhelná paliva, tuhá biopaliva a tuhá alternativní paliva.

1.1.1 Uhlí

Uhlí je tuhé fosilní palivo s vysokým obsahem uhlíku a vodíku. [3] Dělí se podle geologického stáří. Stářím uhlí je podmíněno prouhelnění jeho organické hmoty a tím i jeho jakost. Míru prouhelnění charakterizuje obsah uhlíku v hořlavině. Čím je palivo geologicky starší, tím více uhlíku hořlavina obsahuje. Tabulka 1.1 ukazuje sestupně seřazené uhlí podle geologického stáří s příslušnou hodnotou obsahu uhlíku v hořlavině. [1]

Tab. 1.1: Uhlí seřazeno podle geologického stáří [1]

Uhlí	Obsah uhlíku v hořlavině [%]
Antracit	93–98
Černé uhlí	79–92
Hnědé uhlí	69,5–79
Lignit	67,5–69,5
Rašelina	55,5–61

1.1.2 Umělá uhelná paliva

K umělým uhelným palivům se řadí koks a brikety. Koks se vyrábí z kvalitních černých uhlí vysokoteplotní karbonizací, při které dochází k zahřívání uhlí na 1000 °C bez přístupu vzduchu. Lisováním rozemletého předsušeného hnědého nebo černého uhlí se získávají brikety. [2]

1.1.3 Tuhá biopaliva

Zdrojem tuhých biopaliv je biomasa. Biomasa je definována jako substance biologického původu. Kromě záměrné výrobní činnosti se biomasa získává také využitím odpadů z různých odvětví. Mezi ně patří odpady ze zemědělské, potravinářské a lesní výroby, z komunálního hospodářství a z údržby krajiny a péče o ni. [4]

Základním stavebním prvkem biomasy je uhlík a uhlíková vazba, ve které je uložena energie. Pro následnou produkci energie využitím této uložené energie lze tedy teoreticky využít všechny formy biomasy. Záleží však na tom, zda je konkrétní forma biomasy výhodná z hlediska ekonomických a ekologických aspektů. [5]

Tuhá biopaliva se produkují z biomasy různými procesy, mezi které patří řezání, sušení, štěpkování, drcení a lisování. Zejména lisování pelet nebo briket je významné z hlediska efektivní a ekonomické dopravy, manipulace s palivem a nároků na skladování. [6]

Klasifikace tuhých biopaliv je založena na jejich původu a zdroji. Podle toho se dělí do pěti skupin:

- dřevní biomasa,
- bylinná biomasa,
- ovocná biomasa,
- vodní biomasa,
- záměrně a nezáměrně smíchané směsi. [7]

V roce 2014 zavedla Evropská rada směrnici týkající se energie z obnovitelných zdrojů, do kterých se řadí i biomasa, tedy i tuhá biopaliva. Jedním ze závazných cílů této směrnice je nejméně 32% podíl obnovitelných zdrojů na výrobě energie v rámci Evropské unie do roku 2030. [8] Státní energetická koncepce České republiky z prosince 2014 počítá s rozvojem výroby tepla a elektřiny z biomasy až do vyčerpání tuzemského potenciálu, a to v souladu s požadavky ochrany životního prostředí a zajištění potravinové bezpečnosti. [9] Proto je smysluplné provádět další výzkum a testování v oblasti tuhých biopaliv.

1.1.4 Tuhá alternativní paliva

Tuhé alternativní palivo, zkráceně TAP, je definováno jako tuhé palivo vyrobené z jiného než nebezpečného odpadu, určené k energetickému využití a zužitkování ve spalovnách nebo zařízeních pro spalování a splňující určité požadavky na třídění a specifikaci. [10] Zdrojem TAP je tedy především komunální odpad, průmyslový odpad a stavební odpad. Obvykle se TAP upravují do formy pelet, vlákněného chmýří nebo balíků.

Klíčovými vlastnostmi pro klasifikaci TAP jsou výhřevnost, obsah chloru a obsah rtuti. Obsah chloru souvisí s potenciální korozí, tvorbou strusky a znečišťováním spalovacího zařízení. Obsah rtuti zase představuje potenciální nebezpečí vypuštění toxických látek do ovzduší, neboť je obtížné rtuť z důvodu její vysoké těkavosti odstranit ze spalin. [11]

Složení tuhých paliv se určuje hrubým rozbořem a elementárním rozbořem.

1.1.5 Hrubý rozbor

Hrubým rozbořem se rozumí určení hmotnostního poměru mezi hořlavinou (h), popelovinou (A) a vodou (W) v tuhém palivu.

$$h + A + W = 100 \% \quad (1.1)$$

Součástí hrubého rozboru je také určení spalného tepla, resp. výhřevnosti. [2]

Hořlavina paliva

Hořlavina je část paliva obsahující energii, která se uvolňuje v podobě tepla během spalování. Tvoří ji pět prvků: uhlík, vodík, kyslík, dusík a síra. Uhlík, vodík a síra představují aktivní prvky hořlaviny, při jejichž spalování dochází k oxidaci a uvolnění tepla. Kyslík a dusík představují pasivní složku hořlaviny, jelikož jejich spalování nepřináší žádnou energetickou hodnotu. Hořlavina se dělí na prchavou a tuhou část. [2]

Prchavá hořlavina je směsí uhlovodíků. V případě tuhých biopaliv se začíná uvolňovat již při teplotě přesahující zhruba 150 °C. K jejímu vznícení dochází při teplotě přibližně 500 °C. [12] Prchavá hořlavina významně napomáhá vznícování paliva a stabilizuje spalovací proces. Jestliže však kompletně nevyhoří, dochází k energetickým ztrátám a k uvolňování toxických látek do ovzduší. [2]

Po vyhoření prchavé hořlaviny zbývá v palivu tuhá neboli neprchavá hořlavina. Tato fáze hoří pomaleji a projevuje se modravě průhledným, krátkým, nesvitivým plamenem. [12]

V tuhých biopalivech tvoří výrazně větší část hořlaviny prchavá hořlavina, což lze pozorovat na příkladech v tabulce 1.2.

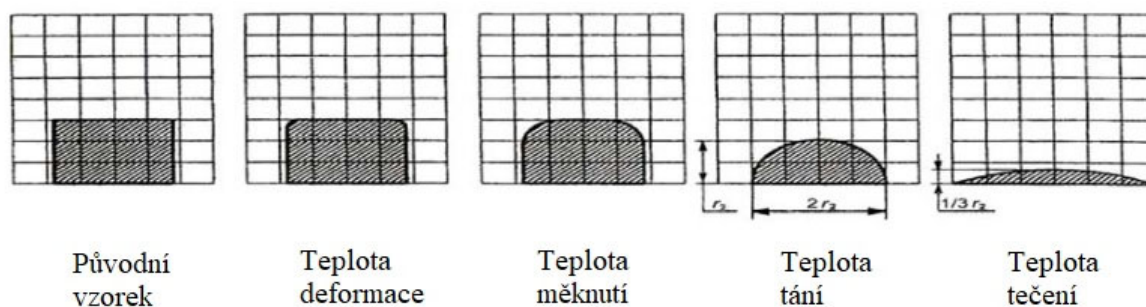
Tab. 1.2: Podíl prchavé části hořlaviny u vybraných paliv [4]

Palivo	Dřevo	Sláma	Traviny	Kůra	Hnědé uhlí	Koks
Prchavá hořlavina [%]	75 – 85	70 – 82	74 – 80	70 – 80	31	4

Popelovina v palivu

Popelovina je označení pro minerální látky obsažené v tuhém palivu před jeho spálením. Jedná se o křemičitany vápníku a hliníku, uhličitany hořčíku a železa, oxid křemičitý, pyrit atd. Spálením popeloviny vzniká tuhý zbytek – popel, jenž se tvoří ve formě škváry nebo popílku. V tuhých biopalivech je obsah popelovin v porovnání s fosilními palivy výrazně nižší. [2], [4]

Pro popis chování popelu jsou důležité charakteristické teploty popelu. Tyto teploty lze u tuhých biopaliv určit metodou dle normy ČSN P CEN/TS 15370–1. Princip metody spočívá v pozorování průběhu deformace testovacího tělíska, nejčastěji válečku, v pozorovací peci. Testovací tělísko je vytvořeno slisováním vzorku popeloviny. Během řízeného nárůstu teploty dochází k jeho deformaci, podle které se usuzují charakteristické teploty popelu. Průběh deformace je schematicky znázorněn na obrázku 1.1. U tuhých biopaliv jsou teploty měknutí a tání poměrně nízké, což způsobuje řadu problémů při jejich spalování. [13]



Obr. 1.1: Schematické znázornění tavení testovacího válečku popelu dle normy [13]

Škvára vzniká při spalování, u kterého část minerálních látek dosahuje teplot měknutí či tání. Poté dochází ke spojení jednotlivých zrn.

Popílek jsou drobné minerální částice, které nedosáhnou teploty tání ani měknutí a jsou unášeny spaliny. [2] Při proudění ve spalínách způsobují erozivní opotřebení kovových materiálů, které je výrazně ovlivněno velikostí rychlosti spalin. [14]

Negativní vlivy popelu:

- ztěžování přístupu kyslíku k hořlavině,
- usazování na teplosměnných plochách kotlů \Rightarrow zhoršení přenosu tepla,
- menší ochlazení spalin \Rightarrow růst komínové ztráty,
- nánosy v kotli kladou větší odpor průtoku spalin,
- eroze trubek popílkem. [2]

Voda v palivu

Voda je v tuhých biopalivech vázána třemi způsoby:

- chemicky vázaná
 - součástí chemických sloučenin vázaných na popelovinu nebo hořlavinu
 - odstranitelná pouze spálením
 - díky velmi malému množství má zanedbatelný vliv na fyzikální a mechanické vlastnosti paliva
- hygroskopická (vázaná voda)
 - nachází se v buněčných stěnách vázána vodíkovými můstky na hydroxylové skupiny amorfni části celulózy a hemicelulózy
 - má zásadní vliv na fyzikální a mechanické vlastnosti paliva
- kapilární (volná voda)
 - vyplňuje v palivu lumeny¹ buněk a mezibuněčné prostory
 - vliv na fyzikální a mechanické vlastnosti je v porovnání s vodou hygroskopickou výrazně menší [15]

Vlhkost paliv se vyjadřuje rozdílně v dřevozpracujícím průmyslu a v energetické praxi. V dřevozpracujícím průmyslu platí pro obsah vody vztah:

$$W_d = \frac{M_1 - M_2}{M_2} \cdot 100 \quad [\%] \quad (1.2)$$

M_1	hmotnost vzorku v surovém stavu	[kg]
M_2	hmotnost vzorku po vysušení	[kg]

V energetice se používá vztah:

$$W = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \cdot 100 \quad [\%] \quad (1.3)$$

V dalším textu je vždy použito vyjádření obsahu vody z oblasti energetiky. [4]

Obsah vody je důležitým parametrem ovlivňujícím kvalitu paliva. Především přímo ovlivňuje jeho výhřevnost v důsledku snížení obsahu samotné sušiny a spotřebou tepla na odpaření vody během spalování. Proto se také cena paliv určuje s ohledem na obsah vody. [4] V tabulce 1.3 je porovnána výhřevnost dřeva a kůry v závislosti na obsahu vody.

¹ centrální dutina buňky

Tab. 1.3: Výhřevnost dřeva a kůry v závislosti na obsahu vody [4]

Obsah vody [%]	Dřevo	Kůra
	Výhřevnost [$\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$]	Výhřevnost [$\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$]
0	18,5	18,8
10	16,4	16,7
20	14,3	14,6
30	12,2	12,5
40	10,1	10,5
50	8,0	8,4
60	6,0	6,3

Při spalování může dojít vlivem spotřeby tepla na odpaření vody k poklesu spalovací teploty pod optimální hodnotu. Poté hrozí riziko nedokonalého spalování paliva. [16] Pokud poklesne teplota spalin pod hranici rosného bodu, dochází ke kondenzaci odpařené vody, což vede k urychlení koroze kotle ze strany spalin. [2]

Obsah vody u biomasy je také nutné znát při výrobě pelet a briket. Ovlivňuje jejich kvalitu a při překročení jeho limitní hodnoty znemožňuje jejich výrobu. [17]

Z popsanych vlivů se stanovení obsahu vody jeví jako důležitý úkon při hodnocení kvality tuhých biopaliv.

Tabulka 1.4 udává přehled o přeměnách hořlaviny, popeloviny a vody při spalovacím procesu.

Tab. 1.4: Přeměna surového paliva při spalovacím procesu [4]

Složení surového paliva před spálením			
Hořlavina		Popelovina	Voda
Tuhá hořlavina	Prchavá hořlavina		
Stav po spálení paliva			
Plynné zbytky z hořlaviny		Plynné zbytky z vody	
Složky kouřových plynů		Tuhé zbytky z popeloviny	Vodní pára
		Škvára	Popílek

Spalné teplo a výhřevnost paliva

Spalné teplo a výhřevnost jsou základní a velmi důležitou charakteristikou paliva.

„Spalné teplo H_S [$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$] je teplo uvolněné dokonalým spálením 1 kg paliva při ochlazení spalin na teplotu 20 °C, přičemž voda ve spalinách zkondenzuje.“ Hodnota spalného tepla se určuje laboratorně v kalorimetrech. V praxi se v převážné části případů nepočítá se spalným teplem, ale s výhřevností. Spaliny většiny kotlů mají totiž teplotu nad rosným bodem a vodu v plynné fázi.

„Výhřevnost H_U [$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$] je teplo uvolněné dokonalým spálením 1 kg paliva při ochlazení spalin na teplotu 20 °C, přičemž voda ve spalinách zůstane v plynné fázi.“ Hodnota se stanoví výpočtem ze spalného tepla podle rovnice (1.4).

$$H_U = H_S - r \cdot (W + 8,94 \cdot H_2) \text{ [J.kg}^{-1}\text{]} \quad (1.4)$$

H_S	spalné teplo	[kJ.kg ⁻¹]
r	výparné/kondenzační teplo vody	[kJ.kg ⁻¹]
W	obsah vody v palivu	[–]
H_2	obsah vodíku v palivu	[–]

Výhřevnost je také možné určit z empirických vzorců. [2] Tím že voda zůstává ve spalínách v plynné fázi, neuvolňuje se skupenské teplo z kondenzace. Proto je výhřevnost paliva nižší než spalné teplo, u kterého ke kondenzaci dochází. [18]

Elementární rozbor

Při elementárním rozboru se k hrubému rozboru ještě navíc určují poměrné obsahy prvků hořlaviny paliva. [2]

1.2 Metody stanovení vlhkosti paliv

Metody stanovení vlhkosti tuhých paliv lze podle principu rozdělit do tří skupin:

- stanovení oddělením vody od pevné fáze,
- stanovení na základě specifických vlastností vody,
- stanovení měřením veličin souvisejících s obsahem vody. [15]

Stanovení oddělením vody od pevné fáze je přímou metodou měření, zbylé dvě skupiny patří do nepřímých metod měření.

1.2.1 Stanovení oddělením vody od pevné fáze

Do této skupiny patří váhová (gravimetrická) metoda a destilační metoda. Obě mají destruktivní charakter.

Váhová metoda

Váhová metoda je založena na měření hmotnosti vzorku v surovém stavu a hmotnosti vzorku po vysušení na konstantní hmotnost². K sušení dochází cíleně v řízené sušárně. Vlhkost se určí podle základního vzorce (1.5).

$$W = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \cdot 100 \text{ [%]} \quad (1.5)$$

M_1	hmotnost vzorku v surovém stavu	[kg]
M_2	hmotnost vzorku po vysušení	[kg]

Váhovou metodu charakterizuje vysoká přesnost, ale také velká časová náročnost. [15]

V rámci norem pro tuhá biopaliva a pro tuhá alternativní paliva má metoda sušení v sušárně tři varianty. U všech probíhá sušení za teploty 105 ± 2 °C. Sušení trvá, dokud není dosaženo konstantní hmotnosti. Doba však nemá překročit hranici 24 hodin, po které může docházet k unikání těkavých složek paliva.

² definována jako změna hmotnosti nepřevyšující 0,2 % počáteční hmotnosti vzorku během 60 minut sušení [19]

První variantou je referenční metoda. Při ní dochází k sušení minimálně 300 g vzorku na korozivzdorném a tepelně odolném plechu. V této variantě se provádí korekce vlivu vztlaku plechu. Vztlak způsobuje nižší hmotnost horkého plechu v porovnání s chladným plechem. Ke změření vlivu vztlaku se používá referenční plech, který se prázdný suší v sušárně současně s plechem obsahujícím vzorek. Jeho hmotnost před a po sušení se poté také zahrne do výpočtu obsahu vody. Výsledný obsah vody se stanoví průměrem z měření dvou vzorků. [19]

Druhá varianta, nazvána zjednodušená metoda, se od první liší zanedbáním vlivu vztlaku plechu a provedením sušení pouze jednoho vzorku. [20]

Třetí varianta je pro obsah vody v analytickém vzorku pro hrubý rozbor. Zde se suší minimálně 1 g vzorku v nádobě, kterou lze uzavřít víčkem. Po vyjmutí ze sušárny se nádoba přikryje víčkem a před vážením se ještě nechá vychladnout v exsikátoru na laboratorní teplotu. Tím se zamezí ovlivnění vážení vlivem vztlaku. Stejně jako u první varianty je obsah vody dán průměrem z měření dvou vzorků. [21]

Při referenční a zjednodušené metodě se váží vzorky s přesností na 0,1 g. U metody pro analytický vzorek pro hrubý rozbor, kde je množství vzorku podstatně menší, se váží s přesností na 0,1 mg.

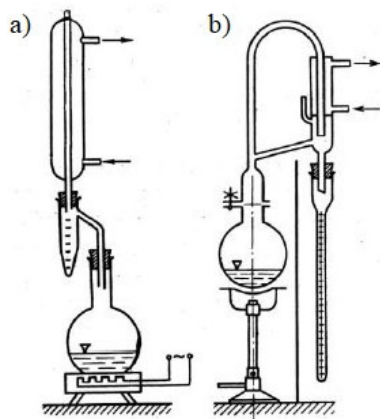
Na principu váhových metod pracují různé přístroje, například sušicí váhy. Ty k ohřevu používají halogenové nebo infračervené zářiče. Výhoda v porovnání se sušením v sušárně je především v rychlosti procesu. U těchto přístrojů totiž dochází k průniku záření až do vzorku, kde se přeměňuje v teplo. K ohřevu vzorku tedy dochází zevnitř, což pozitivně ovlivňuje dobu sušení. [15]

Destilační metoda

Destilační metoda spočívá v destilaci paliva s rozpouštědlem – xylenem. Palivo se nejprve ve varné baňce přelije bezvodým xylenem. Při destilaci páry xylenu strhávají vodní páry. V chladiči dochází ke kondenzaci par. Kondenzát se poté hromadí v kalibrované destilační předloze, která je předem naplněna xylenem nasyceným vodou. Destilace se ukončí, až se xylen v předloze zcela vyčeří. Po skončení destilace lze odečíst množství vydestilované vody, protože se voda díky své vyšší hustotě usazuje u dna. Vlhkost paliva se určí jako poměr hmotnosti zkondenzované vody ku původní hmotnosti vzorku. [15], [22]

Metoda je náročná jak na přípravu, tak i na celkovou dobu procesu. Nehodí se pro nehomogenní materiály, protože dokáže změřit pouze malé množství vzorku. To je omezeno objemem varné baňky. [15]

Destilační aparatury pro tuto zkoušku mají buď otevřenou chladičí předlohu (podle ASTM), nebo uzavřenou (podle Šimka-Ludmily), jak je znázorněno na obrázku 1.2.



Obr. 1.2: Destilační aparatura s chladičí předlohou:
a) podle ASTM; b) podle Šimka-Ludmily [22]

1.2.2 Stanovení na základě specifických vlastností vody

Hlavní výhodou této skupiny metod je možnost stanovení vlhkosti online, což pomocí přímých metod nejde. Při online měření se dá hodnota vlhkosti sledovat kontinuálně během provozu vytopen a tepláren. To přináší výhodu v možnosti okamžité reakce a úpravy spalovacího procesu. Měření probíhá buď pro tok paliva, který proudí do spalovacího zařízení, nebo pro objem paliva odebraný z toku. [15]

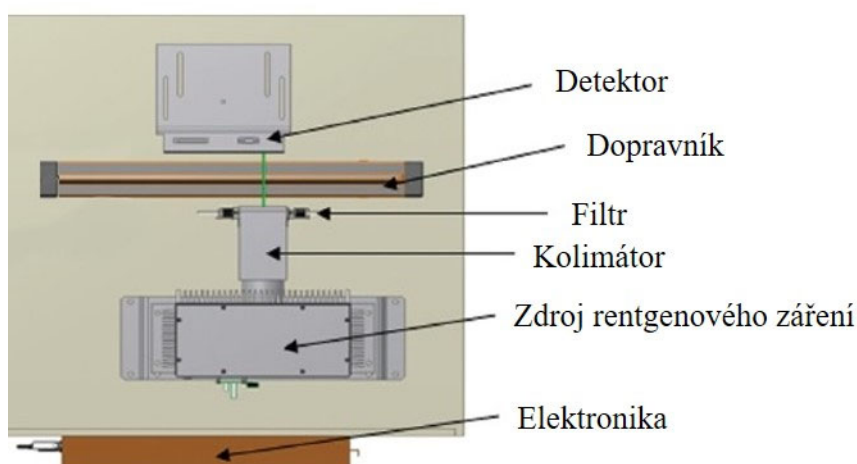
Jelikož tyto metody neměří přímo obsah vody, je výsledek měření pouze relativní. Pro zjištění konkrétních hodnot se musí provést kalibrace s měřením metodou přímou, obvykle váhovou. Na kalibraci pak významně závisí přesnost celé metody. Problémem je nutnost provádět kalibraci pro každý materiál zvlášť. [15], [23]

Mezi výhody metod této skupiny patří rychlost měření, možnost online měření a nedestruktivní charakter. K nevýhodám se řadí nutnost kalibrace měření, riziko ovlivnění měření nehomogenitou vzorku a cena měřících zařízení, která však závisí na konkrétně použité metodě. [15]

V následující části práce jsou popsány metody z této skupiny, které již byly vyzkoušeny ke stanovení obsahu vody v tuhých biopalivech.

Dvouúrovňové rentgenové záření

Zdroj vysílá rentgenové záření o dvou různých velikostech energie. Záření prochází skrz měřený vzorek materiálu a je zachyceno detektorem. Zachycené záření má již nižší energii než původní záření. Útlum rentgenového záření je popisován lineárním absorpčním koeficientem μ , který závisí mimo jiné na efektivní hodnotě protonového čísla materiálu. Efektivní hodnota protonového čísla daného materiálu se mění v závislosti na obsahu vody. Z toho vyplývá, že útlum rentgenového záření je přímo ovlivněn obsahem vody, na čemž je založen princip této metody. [24] Součástí měřících zařízení s rentgenovým zářením je kolimátor a filtr. Kolimátor, tvořený mechanickým a geometrickým uspořádáním materiálu, propouští pouze záření z požadovaných úhlů a záření z ostatních úhlů absorbuje. Filtr, zhotovený z hliníkového nebo měděného plechu, pohlcuje nízkoenergetické fotony, které nejsou použitelné pro vyhodnocování výsledků. [25] Schéma zařízení využívajícího dvouúrovňové rentgenové záření je na obrázku 1.3.



Obr. 1.3: Schéma měřícího zařízení [24]

Blízká infračervená (NIR) spektroskopie

NIR³ záření je definováno rozsahem vlnových délek 800 až 2500 nm. Při dopadu záření ze zdroje na měřený materiál dojde k jeho absorpci, průchodu nebo k odrazu. [26] Absorpce záření je způsobena vibrační vazeb molekul. Po zachycení záření detektorem a jeho vyhodnocení je vytvořeno infračervené spektrum daného materiálu. Z něho jde analyzovat chemické složení materiálu na základě analýzy absorpce různých vlnových délek záření. [27]

Přítomnost vody je zjistitelná ze znalosti jejích absorpčních maxim, která vznikají při vlnových délkách kolem 990 nm, 1200 nm, 1400 nm a 1900 nm. Pro kvantitativní analýzu se využívá faktu, že množství absorbované intenzity záření molekulami souvisí přímo s jejich koncentrací. [23]

Mikrovlnné záření

Metoda je založena na dipólovém chování molekul vody. Pole elektromagnetického mikrovlnného záření vycházejícího z mikrovlnného generátoru způsobuje jejich natáčení. V pohybu při natáčení brání molekulám vody třecí síly. Na jejich překonání se využije část energie mikrovlnného záření, což způsobuje jeho útlum. Po detekci záření detektorem jsou zjištěny a vyhodnoceny změny pole mikrovlnného záření, na jejichž základě se určí obsah vody. [15]

Rádiové záření

Princip této metody je shodný s metodou mikrovlnného záření. Jako elektromagnetické záření se používají ultra krátké vlny, jejichž frekvence se pohybuje v rozmezí 0,3 až 3 GHz. [23]

Nukleární magnetická rezonance

K magnetické rezonanci dochází při interakci jader atomů, které mají magnetický moment, s vnějším magnetickým polem. Jádra atomů s jaderným spinem, včetně vodíku, se chovají jako magnetické dipóly vyskytující se ve dvou různých energetických stavech. Přejít mezi nimi se projeví absorpcí nebo vyzářením energie. Frekvence této energie je závislá na intenzitě vnějšího magnetického pole a na typu rezonujícího jádra, což umožňuje detekovat konkrétní atomová jádra. [28] Na základě změření množství atomů vodíku lze určit obsah vody vázané ve vzorku. Její hodnotu však ovlivňuje také přítomnost volných atomů vodíku a atomů vodíku vázaných s uhlíkem. [29]

Neutronové záření

Metoda je stejně jako nukleární magnetická rezonance založena na zjištění počtu atomů vodíku ve vzorku. Zdroj záření vysílá do vzorku proud rychlých neutronů. Využívá se vlastnosti vodíkových jader, které ze všech prvků nejúčinněji zpomalují a rozptylují neutrony. Počet jader vodíku se měří pomocí detektoru pomalých neutronů. Z počtu jader vodíku se již dá zjistit obsah vody ve vzorku. Hodnota je zde také ovlivněna přítomností volných jader vodíku a jader vodíku vázaných s uhlíkem. [15]

³ near-infrared

V tabulce 1.5 je porovnání pěti metod z této skupiny, a to v použitelnosti měření na tok nebo objem paliva a ve velikosti standardní chyby (SE^4). Vzorkem pro provedená měření bylo dřevo. Standardní chyba v tabulce byla vypočtena podle rovnice (1.6). Velikost standardní chyby je pouze orientační, jelikož měření metod probíhalo za různých podmínek a pro různé dřevní vzorky. [23]

$$SE = \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n (e_i - \bar{e})^2} \quad [\%] \quad (1.6)$$

$$\text{kde } e_i = (W_{ref} - W_i) \quad [\%]$$

n	počet měření	[-]
W_{ref}	vlhkost změřena referenční metodou sušením v sušárně	[%]
W_i	vlhkost při i-tém měření danou metodou	[%]

Tab. 1.5: Porovnání vybraných metod pro měření vlhkosti dřevních vzorků [23]

Metoda	Použitelnost metody na měření toku paliva (T) / objemu paliva (O)	Standardní chyba [%]
Dvouúrovňové rentgenové záření	O	2,0
NIR spektroskopie	T	0,3–7
Mikrovlnné záření	T	2,1
Rádiové záření	T, O	0,1–6
Nukleární magnetická rezonance	O	0,3

1.2.3 Stanovení měřením veličin souvisejících s obsahem vody

Do této skupiny patří elektrické vlhkoměry. Tato zařízení fungují na základě měření elektrické vodivosti, elektrického odporu nebo elektrické kapacity. Všechny tyto veličiny se mění v závislosti na obsahu vody ve vzorku. Po kalibraci přístroje pro daný materiál lze z naměřené hodnoty zjistit obsah vody. Pro přesné měření se tyto vlhkoměry dají použít v rozmezí zhruba od 6 do 30 % vlhkosti vzorku. Při nižších či vyšších hodnotách vlhkosti už nejsou výsledky kvantitativní.

Elektrické vlhkoměry se vyskytují ve stolní nebo přenosné variantě. Stolní vlhkoměry mají zásobník, do kterého se nasype vzorek a dojde k proměření celého objemu. Přenosné vlhkoměry měří pomocí sondy, která se umísťuje přímo do vzorku. Dochází tedy pouze k bodovému proměření vlhkosti vzorku.

Elektrické vlhkoměry jsou cenově dostupné a jejich použití je snadné a rychlé. Jejich přesnost však není tak vysoká jako u váhových metod. Přesnost ovlivňuje nehomogenita vzorku, druh vzorku a teplota okolí. [30]

⁴ standard error

2 Experimentální část

Experimentální část této práce se zabývá stanovením obsahu vody tuhých paliv pomocí přímých metod. Jedná se tedy o metody váhové a metodu destilační. Pro všechny metody je zde popsán postup a posouzena přesnost a správnost dané metody. K měření obsahu vody bylo vybráno třináct různých tuhých biopaliv a jedno tuhé alternativní palivo. Samotné měření proběhlo v Palivové laboratoři Odboru energetického inženýrství.

2.1 Měřená paliva

Mezi vybraná tuhá biopaliva pro měření patřila jak upravená biomasa ve formě štěpky a pelet, tak i neupravená biomasa. Šest ze třinácti tuhých biopaliv bylo poskytnuto Výzkumným ústavem pícninářským, Troubsko.

VÚP Troubsko se svou činností zaměřuje na aplikovaný výzkum v oblasti zemědělství, životního prostředí a potravinářství. Zabývá se šlechtěním, množením a prodejem osiv. [31]

Měřeným tuhým alternativním palivem byl digestát. Digestát vzniká jako produkt anaerobní digesce. Anaerobní digesce probíhá kontrolovanou mikrobiální přeměnou organických látek bez přístupu vzduchu za vzniku bioplynu a právě digestátu. Digestát je tedy tuhý fermentovaný zbytek z provozu bioplynové stanice. [32]

Tabulka 2.1 udává přehled o všech měřených palivech. Fotky jednotlivých paliv jsou na obrázcích 2.1 – 2.14.

Tab. 2.1: Měřená paliva se specifikovanou formou a původem

č. 1: tvrdé dřevo – štěpka – hnědá štěpka ⁵ – Pila Bystrc, Brno	č. 8: hořčice – semínko – VÚP, spol. s r.o. Troubsko
č. 2: měkké dřevo – štěpka – hnědá štěpka – Pila Bystrc, Brno	č. 9: lnička – semeno – VÚP, spol. s r.o. Troubsko
č. 3: žito – zrno – VÚP, spol. s r.o. Troubsko	č. 10: amarant – stonek – VÚ Holice
č. 4: slunečnice – pelety ze slupek 6" – Olomouc	č. 11: seno – pelety 8" – Uniskap, s.r.o. Netolice
č. 5: Biomac TOP A1 – dřevní pelety 6" – BIOMAC s.r.o. Uničov	č. 12: len – odpad – VÚP, spol. s r.o. Troubsko
č. 6: světlice barvířská – semeno – VÚP, spol. s r.o. Troubsko	č. 13: quinoa – odpad – VÚP, spol. s r.o. Troubsko
č. 7: sláma – pelety 10" – Ekogalva s.r.o., Žďár nad Sázavou	č. 14: digestát – tuhý separát – BPS Němčice

⁵ štěpka z neodkorněného dřeva [36]



Obr. 2.1: Tvrdé dřevo



Obr. 2.2: Měkké dřevo



Obr. 2.3: Žito



Obr. 2.4: Slunečnice



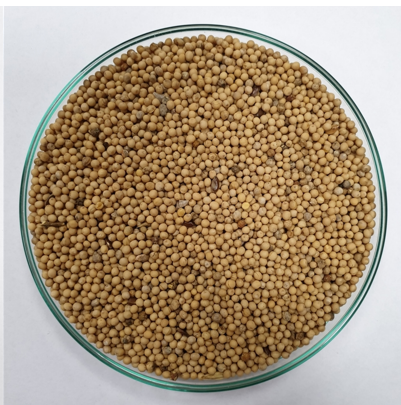
Obr. 2.5: Biomac TOP A1



Obr. 2.6: Světlice barvířská



Obr. 2.7: Sláma



Obr. 2.8: Hořčice



Obr. 2.9: Lnička



Obr. 2.10: Amarant



Obr. 2.11: Seno



Obr. 2.12: Len



Obr. 2.13: Quinoa



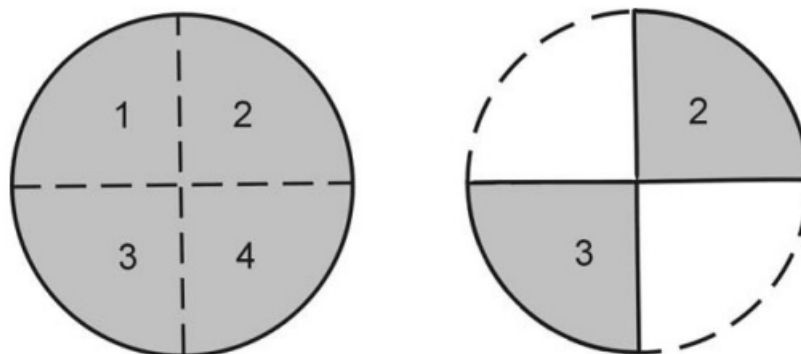
Obr. 2.14: Digestát

2.2 Odběr vzorků

Paliva se skladují v pytlích ve Skladu paliva Odboru energetického inženýrství. Pro jednotlivá paliva byl z několika pytlů odebrán bodový vzorek. Smícháním bodových vzorků vznikl směsný vzorek. Metodou kvartace směsného vzorku bylo dosaženo požadovaného množství materiálu. Tím vznikl laboratorní vzorek, který byl uchováván v kelímcích s těsným víčkem.

Kvartace je operace, při které se vzorek dělí na čtvrtiny, z nichž se dvě protilehlé odstraní. Zbylé dvě čtvrtiny se promísí do jednoho celku. Tento zredukovaný celek prochází opět stejným procesem. Kvartace se opakuje, dokud se nedosáhne požadovaného množství vzorku. [33] Schéma kvartace je na obrázku 2.15.

Laboratorní vzorek byl dále rozdělen na tři části. Tím vznikl analytický vzorek, který byl analyzován v Palivové laboratoři podle metod popsanych v následujících kapitolách.



Obr. 2.15:
Schéma
metody
kvartace
[37]

2.3 Použité váhové metody

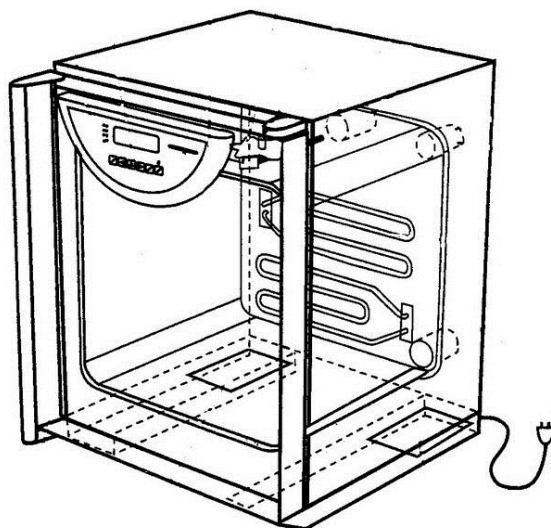
Jak již bylo zmíněno v kapitole 1, váhové metody jsou založeny na měření hmotnosti vzorku v surovém stavu a hmotnosti vzorku po vysušení. V normách pro tuhá biopaliva a tuhá alternativní paliva se vyskytují tři varianty stanovení vlhkosti sušením v sušárně. Při měření byly použity postupy založeny na principu variant z norem. Jedná se o referenční metodu, zjednodušenou metodu a metodu stanovení obsahu vody v analytickém vzorku pro hrubý rozbor. Stanovení vlhkosti bylo také provedeno pomocí sušicích vah, které rovněž patří do váhových metod.

2.3.1 Referenční metoda

Referenční metoda je určena k použití v případě požadavku vysoké přesnosti stanovení obsahu vody. Při této metodě byl uvažován vliv vztlaču na horký plech, ve kterém se sušil vzorek. S vlivem vztlaču se pojí snížení hmotnosti horkého plechu v porovnání s plechem o laboratorní teplotě. Tento úbytek hmotnosti byl korigován sušením prázdného referenčního plechu. Rozdíl hmotnosti referenčního plechu před a po sušení byl poté zahrnut do výpočtu obsahu vody.

Přístroje a pomůcky

- laboratorní sušárna Venticell 111 – komfortní linie
 - udržování teploty 105 ± 2 °C
 - objem komory 111 litrů
 - systém cirkulace vzduchu v komoře zaručuje homogenní rozložení teploty
 - během jedné hodiny několik výměn vzduchu



Obr. 2.16:
Laboratorní
sušárna
Venticell 111
[38]

- laboratorní váhy Kern KB 10000-1
 - maximální hmotnost vzorku 10100 g
 - měření s přesností na 0,1 g
 - váhací plocha 150×170 mm
- hliníkové plechy
 - korozivzdorné a tepelně odolné
 - plocha 320×200 mm

Postup

- vysušení plechu pro vzorek a referenčního plechu v sušárně při teplotě 105 ± 2 °C po dobu 10 minut
- zchladnutí plechů při laboratorní teplotě
- vážení prázdných plechů s přesností na 0,1 g
- rovnoměrné rozprostření vzorku na plech, referenční plech zůstává prázdný
 - minimální množství vzorku je 300 g
- vážení plechu se vzorkem s přesností na 0,1 g
- sušení plechu se vzorkem a prázdného referenčního plechu v sušárně při teplotě 105 ± 2 °C po dobu 12 až 24 hodin

- vážení plechu se vzorkem a referenčního plechu po sušení s přesností na 0,1 g
 - vážení musí proběhnout ihned po vyjmutí ze sušárny
- výpočet obsahu vody podle rovnice (2.1) se zaokrouhlením na dvě desetinná místa

$$W_1 = \frac{(m_{1,2} - m_{1,3}) - (m_{1,4} - m_{1,5})}{(m_{1,2} - m_{1,1})} \cdot 100 \quad [\%] \quad (2.1)$$

$m_{1,1}$	hmotnost prázdného plechu pro vzorek	[g]
$m_{1,2}$	hmotnost plechu se vzorkem před sušením	[g]
$m_{1,3}$	hmotnost plechu se vzorkem po sušení	[g]
$m_{1,4}$	hmotnost referenčního plechu před sušením	[g]
$m_{1,5}$	hmotnost referenčního plechu po sušení	[g]



Obr. 2.17: Tři plechy se vzorky hořčice a prázdný referenční plech v sušárně

2.3.2 Zjednodušená metoda

Zjednodušená metoda se od referenční lišila pouze tím, že u ní nebyla provedena korekce vlivu vztlaku na horký plech. Tím pádem byla část úbytku hmotnosti způsobena vlivem vztlaku brána jako úbytek hmotnosti sušeného vzorku.

Přístroje a pomůcky

Použity stejné přístroje a pomůcky jako v případě referenční metody.

- laboratorní sušárna Venticell 111 – komfortní linie
- laboratorní váhy Kern KB 10000-1
- hliníkové plechy

Postup

- vysušení plechu pro vzorek v sušárně při teplotě 105 ± 2 °C po dobu 10 minut
- zchladnutí plechu při laboratorní teplotě
- vážení prázdného plechu s přesností na 0,1 g
- rovnoměrné rozprostření vzorku na plech
 - minimální množství vzorku je 300 g
- vážení plechu se vzorkem s přesností na 0,1 g
- sušení plechu se vzorkem v sušárně při teplotě 105 ± 2 °C po dobu 12 až 24 hodin
- vážení plechu se vzorkem po sušení s přesností na 0,1 g
 - vážení musí proběhnout ihned po vyjmutí ze sušárny
- výpočet obsahu vody podle rovnice (2.2) se zaokrouhlením na dvě desetinná místa

$$W_2 = \frac{(m_{2,2} - m_{2,3})}{(m_{2,2} - m_{2,1})} \cdot 100 \quad [\%] \quad (2.2)$$

$m_{2,1}$	hmotnost prázdného plechu	[g]
$m_{2,2}$	hmotnost plechu se vzorkem před sušením	[g]
$m_{2,3}$	hmotnost plechu se vzorkem po sušení	[g]

2.3.3 Obsah vody v analytickém vzorku pro hrubý rozbor

Při této metodě bylo měřeno pouze malé množství vzorku omezené minimální hmotností 1 g. Menší množství vzorku bylo kompenzováno vyššími nároky na přesnost vážení. Vážení po sušení probíhalo až po vychladnutí nádoby se vzorkem v exsikátoru⁶. Nebylo tedy ovlivněno vztlakem jako u předchozích dvou metod.

Přístroje a pomůcky

- laboratorní sušárna Venticell 111 – komfortní linie
 - viz referenční metoda
- analytické váhy OHAUS EP114 Explorer Pro
 - maximální hmotnost vzorku 110 g
 - měření s přesností na 0,1 mg
- porcelánový spalovací kelímek s víčkem
- exsikátor s vysoušedlem – silikagelem

Postup

- vysušení kelímku a víčka v sušárně při teplotě 105 ± 2 °C po dobu 5 hodin
- zchladnutí kelímku a víčka v exsikátoru na laboratorní teplotu
- vážení kelímku s víčkem s přesností na 0,1 mg
- vložení vzorku do kelímku
 - minimální množství vzorku je 1 g
- vážení kelímku se vzorkem a s víčkem s přesností na 0,1 mg

⁶ Dvoudílná nádoba, která slouží k sušení látek nebo ke krátkodobému uchování látek v suchém stavu. Většinou se vyrábí ze skla. [39]

- sušení kelímku se vzorkem a víčka v sušárně při teplotě 105 ± 2 °C po dobu 20 hodin
- přikrytí kelímku víčkem a přesun do exsikátoru
- zchlazení kelímku se vzorkem a s víčkem v exsikátoru na laboratorní teplotu
- vážení kelímku se vzorkem a s víčkem s přesností na 0,1 mg
- výpočet obsahu vody podle rovnice (2.3) se zaokrouhlením na dvě desetinná místa

$$W_3 = \frac{(m_{3,2} - m_{3,3})}{(m_{3,2} - m_{3,1})} \cdot 100 \quad [\%] \quad (2.3)$$

$m_{3,1}$	hmotnost prázdného kelímku s víčkem	[g]
$m_{3,2}$	hmotnost kelímku se vzorkem a s víčkem před sušením	[g]
$m_{3,3}$	hmotnost kelímku se vzorkem a s víčkem po sušení	[g]

2.3.4 Sušicí váhy

Pro měření byly použity sušicí váhy Kern MLS s halogenovým zářičem. Maximální hmotnost vzorku pro tyto váhy je 50 g. Váží s přesností na 1 mg. Vzorek se nanáší na misku o průměru 90 mm. Po ukončení procesu váha zobrazuje obsah vlhkosti paliva, počáteční a koncovou hmotnost vzorku a dobu sušení. Obsah vlhkosti vypisuje s přesností na tři desetinná místa.



Obr. 2.18:
Halogenové
sušicí váhy
Kern MLS
[40]

Postup

- volba programu sušení z knihovny přístroje
 - zvolen program 1: sušicí teplota 120 °C; automatické ukončení programu, když se během 120 sekund sníží hmotnost vzorku o méně než 1 mg
- vytárování váhy s prázdnou miskou
- otevření váhy a nanesení vzorku na misku
- spuštění programu zavřením víka
- odečtení výsledků po zaznění akustické signálu

2.4 Použitá destilační metoda

Destilační metoda byla provedena na základě principu popsaného již v první kapitole. Metoda je založena na destilaci vzorku paliva s xylenem. Páry xylenu během destilace strhávají vodní páry a společně kondenzují. Zkondenzovaná voda se usazuje v kalibrované destilační předloze.

Ohřev při destilaci byl zajištěn pomocí topného hnízda. Z důvodu těkavosti a nepříznivých účinků xylenů na lidské zdraví byla destilace prováděna v laboratorní digestoři.

Množství vydestilované vody se běžně zjišťuje odečtením ze stupnice na destilační předloze. Pro zvýšení přesnosti měření množství vody byla však voda z destilační předlohy přepuštěna do kádinky a odtud nasáta do pipety.

Přístroje a pomůcky

- laboratorní váhy Kern KB 10000-1
 - viz referenční metoda
- destilační aparatura
 - topné hnízdo LTHS 1000, Brněnská Drutěva
 - varná baňka – objem 500 ml a 1000 ml
 - kalibrovaná destilační předloha – otevřená
 - chladič s přítokem a odtokem vody
 - rozpouštědlo – xylén – čistota p.a., Penta ČR
- laboratorní digestoř
- kádinka
- pipeta



Obr. 2.19: Destilační aparatura

Postup

- sestavení destilační aparatury a naplnění destilační předlohy xylenem nasyceným vodou
- zvážení vzorku s přesností na 0,1 g a přesunutí do varné baňky
- přelití vzorku bezvodým xylenem
- spuštění chladicí vody a zahájení ohřevu
- po dosažení bodu varu xylenů destilace trávající 1,5 hodiny
- ukončení destilace
- odpuštění vydestilované vody do kádinky a odečtení množství vody pipetou
- výpočet obsahu vody podle rovnice (2.4) se zaokrouhlením na dvě desetinná místa

$$W_5 = \frac{\rho_{H_2O} \cdot V_{H_2O}}{m_{5,0}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (2.4)$$

ρ_{H_2O}	hustota vody	$[g \cdot cm^{-3}]$
V_{H_2O}	objem vydestilované vody	$[cm^3]$
$m_{5,0}$	hmotnost vzorku před destilací	$[g]$

2.5 Opatření při měření

Snahou při experimentech bylo minimalizovat osychání vzorků a absorpci vzdušné vlhkosti vzorky. Tyto jevy totiž ovlivňují výsledky měření. Proto probíhala manipulace se vzorky co nejrychleji. Konkrétně se jednalo o vážení před sušením po vyndání vzorku z kelímku s těsným víčkem a o vážení po sušení. U metody pro analytický vzorek pro hrubý rozbor přibyl ještě mezikrok při přesunu spalovacích kelímků do exsikátoru. Sušicí váhy vážily vzorek přímo během procesu, takže vážení po sušení nebylo ovlivněno žádnou manipulací. Při destilační metodě k sušení nedocházelo, proto u ní bylo dbáno pouze na rychlost vážení vzorku před přelitím xylem.

Při metodách zahrnujících sušení v sušárně mohlo docházet během manipulace k přenosu vlhkosti z pokožky na plechy, resp. spalovacími kelímky. Tomu bylo zamezeno použitím gumových rukavic.

2.6 Výsledky měření

U všech pěti metod bylo provedeno měření tří vzorků každého paliva. Výsledný obsah vody byl vždy stanoven průměrem ze dvou bližších naměřených hodnot a zaokrouhlen na jedno desetinné místo. Provedení měření tří vzorků zamezovalo ovlivnění výsledku případnou odlehlou hodnotou, protože ta nebyla do průměru zahrnuta. Vypočtena byla také směrodatná odchylka, pro kterou byly použity hodnoty obsahu vody ze všech tří měření.

Směrodatná odchylka (s) udává, jak jsou naměřené hodnoty proměnlivé. Větší směrodatná odchylka odpovídá větší proměnlivosti hodnot. [34] Pomocí směrodatné odchylky je tedy hodnocena přesnost jednotlivých metod. Výpočet byl proveden podle rovnice (2.5).

$$s = \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n (W_i - \bar{W})^2} \quad [\%] \quad (2.5)$$

n	počet měření	$[-]$
W_i	obsah vody při i -tém měření	$[\%]$

K porovnání správnosti výsledků jednotlivých metod byla využita referenční metoda. Konkrétně výpočet rozdílu průměrných obsahů vody porovnávané a referenční metody. Referenční metoda by se měla ze všech použitých metod teoreticky nejvíce blížit skutečné hodnotě obsahu vody. Bylo u ní měřeno velké množství vzorku, což redukovalo ovlivnění chybami při měření. Stejně množství vzorku bylo sice použito i u zjednodušené metody, avšak u referenční metody byl ještě navíc korigován vliv vztlaku.

2.6.1 Referenční metoda

V tabulce 2.2 jsou pro referenční metodu shrnuty výsledné hodnoty obsahu vody a hodnoty směrodatných odchylek.

Tab. 2.2: Výsledky referenční metody

Palivo	\overline{W}_1 [%]	s_1 [%]
Tvrdé dřevo	7,7	0,07
Měkké dřevo	7,2	0,04
Žito	7,3	0,12
Slunečnice	7,6	0,04
Biomac TOP A1	9,6	0,05
Světlice barvířská	5,5	0,09
Sláma	6,9	0,02
Hořčice	5,9	0,17
Lnička	5,8	0,01
Amarant	6,7	0,02
Seno	6,2	0,06
Len	5,1	0,08
Quinoa	7,8	0,09
Digestát	11,3	0,08

Jak je patrné z těchto dat, vlhkost vzorků se pohybovala v rozmezí 5,1 až 11,3 %. Směrodatná odchylka vykazuje nízké hodnoty, nad 0,1 % se dostala pouze u vzorků žita a hořčice, což reprezentuje vysokou přesnost metody.

Referenční plech byl sušen a vážen zvlášť pro každé palivo. Zvážený rozdíl jeho hmotnosti po vytažení ze sušárny a při laboratorní teplotě nebyl vždy stejný. Teplota prázdného plechu totiž velmi rychle klesá, hmotnost roste a vážení neproběhlo vždy stejně rychle. Nárůst hmotnosti prázdného plechu o 0,1 g byl pozorován přibližně každé 3 sekundy.

Minimální hmotnost vzorku byla stanovena na nejméně 300 g. Pro měkké dřevo, amarant a digestát se této hranice nepodařilo dosáhnout. Tyto paliva mají poměrně nízkou sypanou hustotu, s kterou nebylo možné pro rozměry použitého plechu docílit požadované hmotnosti. Naváženo bylo tedy největší množství, které mohl plech pojmout.

2.6.2 Zjednodušená metoda

Tabulka 2.3 shrnuje pro zjednodušenou metodu směrodatné odchylky, průměrné hodnoty obsahu vody a jejich rozdíl od referenční metody.

Tab. 2.3: Výsledky zjednodušené metody

Palivo	\overline{W}_2 [%]	s_2 [%]	$\overline{W}_2 - \overline{W}_1$ [%]
Tvrdé dřevo	7,7	0,07	0,1
Měkké dřevo	7,3	0,04	0,1
Žito	7,4	0,12	0,1
Slunečnice	7,6	0,05	0,1
Biomac TOP A1	9,7	0,05	0,1
Světlice barvířská	5,6	0,08	0,1
Sláma	7,0	0,02	0,1
Hořčice	5,9	0,17	0,1
Lnička	5,8	0,01	0,1
Amarant	7,0	0,02	0,3
Seno	6,3	0,06	0,1
Len	5,2	0,08	0,1
Quinoa	7,9	0,09	0,0
Digestát	11,5	0,10	0,2

Výsledné vlhkosti získané zjednodušenou metodou se pohybovaly v intervalu od 5,2 do 11,5 % se směrodatnou odchylkou hodnot od 0,01 do 0,17 %. Zanedbání vlivu vztlaku se v porovnání s referenční metodou projevilo naměřením vyšších hodnot obsahu vody. To je dáno tím, že část úbytku hmotnosti plechu se vzorkem způsobena vlivem vztlaku byla brána jako hmotnost úbytku vody ze vzorku. U jedenácti paliv byl nárůst roven 0,1 %. Nulový rozdíl u quinoay byl způsoben zaokrouhlením průměru na jedno desetinné místo. Přesnost metody hodnocená směrodatnou odchylkou se od referenční metody v podstatě nelišila.

Stejně jako u referenční metody muselo být pro vzorky měkkého dřeva, amarantu a digestátu sušeno méně než 300 g materiálu.

2.6.3 Obsah vody v analytickém vzorku pro hrubý rozbor

V tabulce 2.4 jsou z měření paliv touto metodou vypsány směrodatné odchylky, průměrné hodnoty obsahu vody a jejich rozdíl od referenční metody.

Tab. 2.4: Výsledky metody pro analytický vzorek pro tuhý rozbor

Palivo	\overline{W}_3 [%]	s_3 [%]	$\overline{W}_3 - \overline{W}_1$ [%]
Tvrdé dřevo	8,0	0,14	0,3
Měkké dřevo	7,5	0,02	0,3
Žito	9,4	0,08	2,1
Slunečnice	8,0	0,14	0,4
Biomac TOP A1	9,5	0,04	-0,1
Světlice barvířská	5,4	0,09	-0,1
Sláma	7,2	0,07	0,2
Hořčice	5,9	0,38	0,0
Lnička	5,7	0,04	-0,1
Amarant	6,7	0,18	0,0
Seno	6,6	0,04	0,4
Len	5,8	0,20	0,7
Quinoa	7,7	0,06	-0,1
Digestát	11,7	0,25	0,4

Měření malého množství vzorku touto metodou způsobilo, že se výrazněji projeví různé chyby při měření. Malé množství vzorku také nebylo vhodné pro nehomogenní materiály, protože pak nebyl měřený vzorek daného materiálu reprezentativní.

Průměrné hodnoty vlhkosti se pohybovaly v rozsahu mezi 5,4 a 11,7 %. Směrodatné odchylky v intervalu od 0,02 do 0,38 % ukazují na poněkud nižší přesnost metody. U šesti materiálů byla stanovena směrodatná odchylka větší než 0,1 %. Nejvyšší směrodatnou odchylku má stejně jako u předchozích dvou metod hořčice, zde jsou však hodnoty vlhkosti ještě výrazně více proměnlivé (0,38 %).

Rozdíly obsahu vody oproti referenční metodě se pohybovaly v intervalu od - 0,1 do 2,1 %. Pro čtyři materiály byl naměřen menší obsah vody než u referenční metody, pro dalších devět větší. Největší rozdíl se vyskytoval u měření žita. Původní hodnota byla stanovena dokonce o 2,4 % větší než u referenční metody, proto bylo provedeno opravné měření. Při něm byla stanovena hodnota o 0,3 % blíže referenční hodnotě, rozdíl byl však stále zásadní. Proto bylo usouzeno, že pravděpodobně došlo k ovlivnění hodnoty nehomogenně rozloženou vlhkostí ve skladovaném žitě.

2.6.4 Sušicí váhy

Výsledky z měření vlhkosti pomocí sušicích vah Kern MLS jsou shrnuty v tabulce 2.5.

Tab. 2.5: Výsledky ze sušicích vah Kern MLS

Palivo	\bar{W}_4 [%]	s_4 [%]	$\bar{W}_4 - \bar{W}_1$ [%]
Tvrdé dřevo	8,1	0,08	0,5
Měkké dřevo	7,9	0,06	0,7
Žito	7,3	0,05	0,0
Slunečnice	7,3	0,24	-0,2
Biomac TOP A1	9,6	0,04	0,0
Světlice barvířská	5,1	0,01	-0,3
Sláma	7,2	0,03	0,3
Hořčice	5,6	0,05	-0,3
Lnička	6,1	0,07	0,3
Amarant	7,0	0,04	0,3
Seno	6,6	0,09	0,3
Len	5,4	0,21	0,3
Quinoa	7,5	0,03	-0,3
Digestát	11,9	0,11	0,6

Při použití sušicích vah bylo množství měřeného vzorku ovlivněno velikostí misky, která má průměr 90 mm. Vzorky materiálů tedy byly méně reprezentativní než u prvních dvou metod se sušením na plechu. Hmotnosti různých vzorků před sušením se v závislosti na sytné hustotě paliva pohybovaly v rozmezí od 1,659 g (digestát) do 23,044 g (seno – pelety).

Proměnlivost naměřených hodnot sledována směrodatnou odchylkou byla relativně malá. Směrodatná odchylka byla pro všechna paliva stanovena v rozmezí mezi 0,01 a 0,24 %. Pouze u tří materiálů překročila hodnotu 0,1 %. U vzorků lnu a digestátu to bylo pravděpodobně způsobeno jejich nehomogenitou. Vyšší hodnota směrodatné odchylky u slunečnice mohla být zapříčiněna tím, že její pelety obsahovaly větší množství olejů. Proto pomaleji prosychaly a program se ukončil ve chvíli, kdy ještě nebyly zcela dosušeny.

Průměrné hodnoty obsahu vody byly změřeny v rozsahu od 5,1 do 11,9 %. Jejich rozdíly v porovnání s referenční metodou byly podobné jako u metody pro analytický vzorek pro hrubý rozbor významné. Pohybovaly se v intervalu od -0,3 do 0,7 %.

Hlavní výhodou této metody byla nenáročnost jak na obsluhu, tak i na čas. Nejrychlejší měření trvalo 5,66 minut, nejdelší 72,08 minut.

Při měření bylo vyzorováno, že doba procesu závisí na množství vzorku a na druhu paliva. S rostoucí hmotností vzorku roste doba sušení, což je reprezentováno v tabulce 2.6 porovnáním doby procesu tří vzorků pelet sena o různé hmotnosti.

Tab. 2.6: Porovnání doby procesu sušicích vah na různém množství vzorku sena

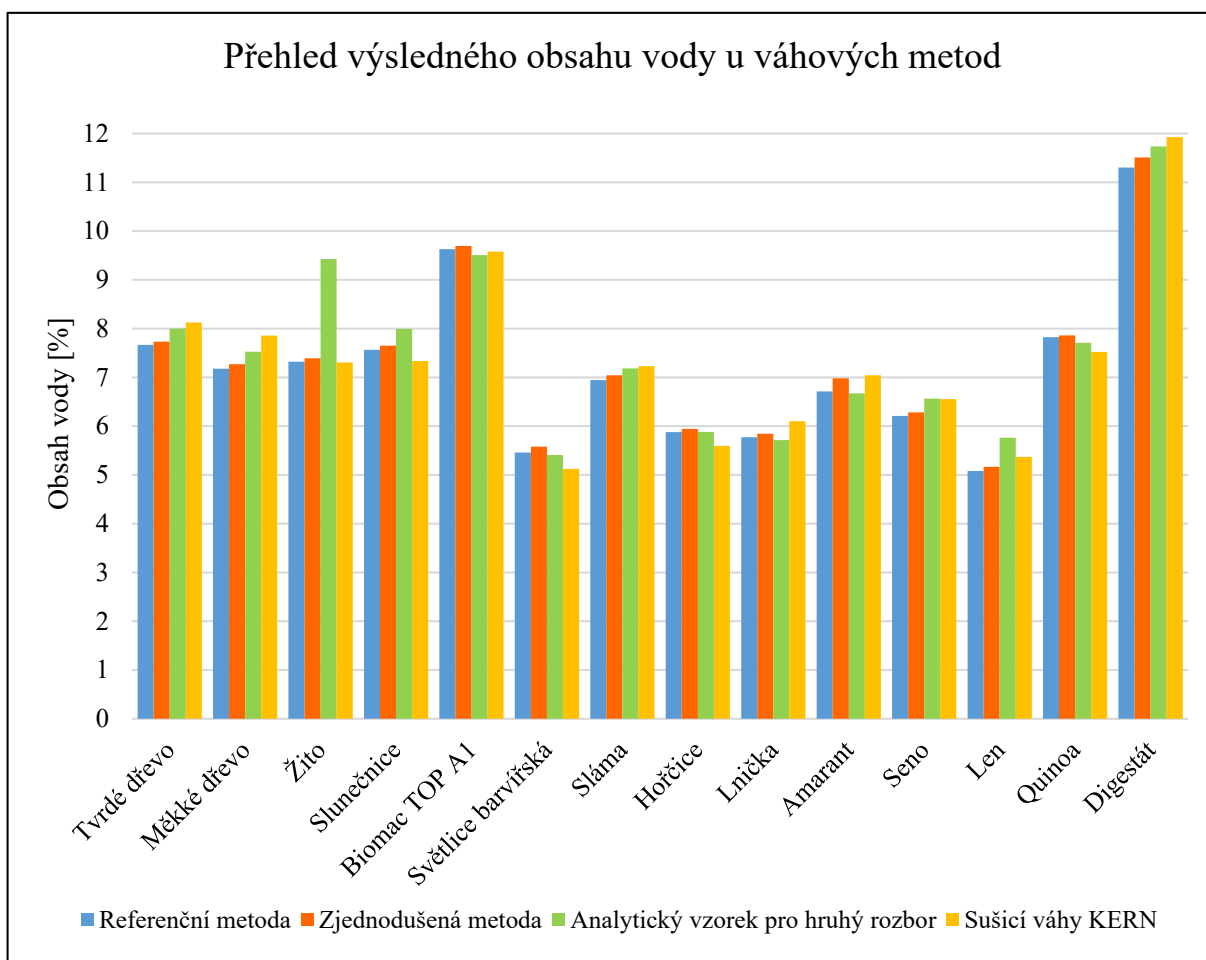
	Vzorek 1	Vzorek 2	Vzorek 3
Hmotnost vzorku před sušením [g]	13,952	16,249	23,044
Doba procesu [min]	38,83	46,83	63,75

V tabulce 2.7 je porovnávána doba procesu pro vzorky pelet slámy a slunečnice s podobnou počáteční hmotností. Tato doba se pro obě paliva výrazně liší. Také lze pozorovat, že druh paliva má na čas sušení větší vliv než průměr pelet.

Tab. 2.7: Porovnání doby procesu sušících vah na vzorcích slámy a slunečnice

Palivo	Hmotnost vzorku před sušením [g]	Doba procesu [min]
Sláma 10"	10,473	27,25
Slunečnice 6"	10,136	55,83

Obrázek 2.20 zobrazuje ve sloupcovém grafu přehled výsledných obsahů vody z měření všech použitých váhových metod pro jednotlivá paliva.



Obr. 2.20: Přehled výsledného obsahu vody u váhových metod

V grafu lze pozorovat u některých paliv společné trendy výsledků. Pro vzorky štěpky tvrdého dřeva, štěpky měkkého dřeva, pelet slámy a pelet sena, což jsou materiály s podobným obsahem celulózy, vycházely rozdíly vlhkosti mezi jednotlivými metodami podobně. Nejvyšší vlhkost byla pokaždé stanovena sušicími vahami, o něco nižší metodou pro analytický vzorek pro hrubý rozbor a nejnižší metodami sušením na plechu. Směrodatné odchylky pro tato paliva nepřevyšovaly hodnotu 0,1 % až na jednu výjimku v případě měření tvrdého dřeva metodou pro analytický vzorek, kdy dosáhla hodnoty 0,14 %. Podobné rozložení výsledků vlhkosti se objevuje také u digestátu.

U vzorků slunečnice a lnu, které se řadí do olejnin, znatelně převyšovala hodnoty vlhkosti ostatních metod metoda pro analytický vzorek pro hrubý rozbor. I hodnoty směrodatné odchylky u ní byly v obou případech vyšší než 0,1 %. Hodnoty vlhkosti ze sušicích vah byly pro tato dvě paliva ještě více proměnlivé a směrodatná odchylka přesahovala 0,2 %.

Společný trend jde sledovat také pro vzorky semena světlíce barvířské, semínka hořčice a odpad z quinoy. Pro ně vycházela podobná hodnota vlhkosti při referenční metodě a metodě pro analytický vzorek, pomocí sušicích vah byla hodnota vždy nižší.

Nejvíce vyrovnané hodnoty vlhkosti v rámci všech čtyř metod vyšly pro pelety Biomac. Také směrodatná odchylka v jejich případě nepřekročila hodnotu 0,05 %. Na měření vlhkosti pelet Biomac se tedy zdají být vhodné všechny čtyři metody. To samé platí pro lničku, u které vyšly hodnoty vlhkosti rovněž podobné a směrodatné odchylky méně než 0,1 %.

2.6.5 Destilační metoda

V tabulce 2.8 jsou z měření paliv destilační metodou vypsány směrodatné odchylky, průměrné hodnoty obsahu vody a jejich rozdíl od referenční metody.

Tab. 2.8: Výsledky destilační metody

Palivo	\bar{W}_5 [%]	s_5 [%]	$\bar{W}_5 - \bar{W}_1$ [%]
Biomac TOP A1	5,3	0,13	-4,3
Lnička	1,9	0,20	-3,8
Seno	5,3	0,87	-0,9
Digestát	8,0	2,48	-3,3

Už po měření čtyř paliv bylo zjištěno, že tato metoda nepracuje správně. Proto se v měření dalších paliv nepokračovalo.

Při měření se vyskytlo několik problémů. Hlavním problémem bylo to, že ke kondenzaci vody docházelo již ve varné baňce a v první části destilační předlohy. Voda se tudíž nedostala do odměrné části destilační předlohy a nebyla zahrnuta do množství vydestilované vody, což naprosto zásadně ovlivnilo výsledky. Pokus o eliminaci tohoto problému byl proveden změnou objemu varné baňky z 1000 ml na 500 ml. To se však na výsledku nijak pozitivně neprojevilo.

Dalším problémem metody byla extrakce hemicelulózy do xylenu. Hemicelulóza patří k základním složkám struktury biomasy a je extrahovatelná do polárních i nepolárních rozpouštědel. [35] Jelikož je xylen nepolární rozpouštědlo, v průběhu destilace se do něj hemicelulóza extrahovala a společně s jeho parami se dostávala do vrstvy xylenu v destilační předloze. To způsobilo zákal vrstvy xylenu a usazování částic na dně destilační předlohy, což zkreslovalo výsledky měření.

V xylenu se z biomasy rozpouštějí také třísloviny. [35] Jejich rozpuštěním se změnil poměr látek v palivu, a to mohlo taktéž ovlivnit výsledky provedených měření.

Průměrný obsah vody tedy vycházel u všech vzorků výrazně menší než u referenční metody. Pouze u pelet sena rozdíl nepřesáhl 1 %.

Směrodatná odchylka u lničky a pelet Biomac byla relativně nízká. U pelet sena se již dostala na vysokou hodnotu 0,87 %. Velikou proměnlivost měly výsledky měření digestátu, u kterého vyšla směrodatná odchylka 2,48 %.

ZÁVĚR

První část této práce začíná rozdělením tuhých paliv. Jelikož v dnešní době patří mezi perspektivní tuhá paliva hlavně tuhá biopaliva, zaměřuje se celá práce převážně na ně. Jednotlivé složky tuhých biopaliv jsou popsány v hrubém rozboru.

Součástí hrubého rozboru je stanovení obsahu vody paliva, což tvoří hlavní podstatu celé práce. Obsah vody se především spojuje se snížením výhřevnosti paliva. Také snižuje teplotu spalín, což může způsobit různé komplikace během spalovacího procesu. U tuhých biopaliv navíc limituje možnosti jejich zpracování, např. výrobu pelet nebo briket, která je uskutečnitelná pouze do určitého obsahu vody v biomase. Proto je známá hodnota obsahu vody v mnoha případech velmi cenným údajem. Je možné ji určit měřením pomocí různých metod, které stanovují obsah vody přímo nebo nepřímo.

Přímé metody fungují na základě oddělení vody od pevné fáze, a to sušením nebo destilací. Jejich hlavní výhodou je přesnost, ale mají vysokou časovou náročnost.

Výrazně rychleji se dá obsah vody v palivu stanovit pomocí nepřímých metod, které využívají specifických vlastností vody nebo měří veličiny související s obsahem vody. Jejich výsledky jsou pouze relativní a musí se kalibrovat. Přesnost mají nižší než přímé metody.

Mezi měřené veličiny související s obsahem vody patří elektrická vodivost, elektrický odpor nebo elektrická kapacita. Zařízení využívající jejich měření dokáží určit vlhkost pouze v bodových místech vzorku nebo v malém množství vzorku.

Vývoj je v současné době zaměřen především na metody, které využívají specifických vlastností vody. Dokáží totiž měřit vlhkost kontinuálně. Měření může probíhat např. přímo pro tok paliva směřujícího na pásovém dopravníku k spalovacímu zařízení. Díky tomu se pak dá na zjištěný obsah vody okamžitě reagovat. Přístroje, které používají tyto metody, jsou však složité a mají vysokou cenu. Nicméně mají největší význam pro další výzkum a vývoj.

Druhá část práce se věnuje experimentálnímu měření obsahu vody vybraných paliv přímými metodami. Měřenými palivy bylo třináct tuhých biopaliv a jedno tuhé alternativní palivo. Měření proběhlo pomocí pěti různých přímých metod. Jednalo o referenční metodu, zjednodušenou metodu, metodu stanovení obsahu vody v analytickém vzorku pro hrubý rozbor, stanovení obsahu vody pomocí sušících vah a destilační metodu. Pro všechny metody byl zpracován postup a prezentovány výsledky měření.

Metodou s největší přesností byla referenční metoda. Bylo u ní totiž měřeno největší množství vzorku a korigován vliv vztlaku horkého plechu. Vliv vztlaku horkého plechu závisí na tvaru a rozměrech plechu pro vzorek.

Při zjednodušené metodě bylo sušeno stejné množství vzorku jako při referenční metodě, ale nebyl korigován vliv vztlaku plechu. Metoda neměla moc velký význam, protože při tak časově náročném měření bylo zbytečné zanášet do výsledků chybu zanedbáním vlivu vztlaku.

U metody pro analytický vzorek pro hrubý rozbor se z důvodu malého množství vzorku výrazně projevovaly chyby měření. Kvůli malému množství vzorku také nebyla vhodná pro měření nehomogenních materiálů. Naopak výhodou použitého množství vzorku byla nízká spotřeba materiálu a malé nároky na prostor v sušárně.

Analýza vlhkosti pomocí sušících vah nedosahovala přesnosti referenční metody. Byla však ze všech metod nejméně náročná na čas i na obsluhu. Pokud tedy není dbáno na nejvyšší přesnost stanovení obsahu vody, je použití sušících vah nejvhodnější volbou.

Měření pomocí destilační xylenové metody bylo ukončeno již po stanovení obsahu vody u čtyř paliv. Výsledky obsahu vody totiž dosahovaly výrazně nižších hodnot než u ostatních metod. Bylo tedy usouzeno, že tato metoda není vhodná pro měření vlhkosti tuhých biopaliv.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] MIŠKOVSKÝ, Miroslav. *Paliva, úprava paliv a spalování*. Brno: STNL, 1970.
- [2] BALÁŠ, Marek. *Kotle a výměníky tepla*. Vyd. 2. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2013. ISBN 978-80-214-4770-7.
- [3] Uhlí. *Vítejte na Zemi* [online]. [cit. 2019-04-18]. Dostupné z: <http://www.vitejtenazemi.cz/cenia/?p=uhli&site=energie>
- [4] PASTOREK, Zdeněk, Jaroslav KÁRA a Petr JEVIČ. *Biomasa: obnovitelný zdroj energie*. Praha: FCC Public, 2004. ISBN 80-865-3406-5.
- [5] WEGER, Jan. Biomasa jako zdroj energie. *Biom.cz* [online]. 2009 [cit. 2019-03-24]. Dostupné z: <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/biomasa-jako-zdroj-energie>
- [6] Solid Biofuels Bulletin No. 1: Solid Biomass Fuels. *Natural Resources Canada* [online]. 2016 [cit. 2019-04-17]. Dostupné z: https://www.nrcan.gc.ca/sites/www.nrcan.gc.ca/files/files/NRCAN_BB_no1_e_acc.pdf
- [7] Solid Biofuels Bulletin No. 2: Primer For Solid Biofuels Definitions, Classes/Grades and Fuel Properties. *Natural Resources Canada* [online]. 2016 [cit. 2019-04-17]. Dostupné z: https://www.nrcan.gc.ca/sites/www.nrcan.gc.ca/files/files/NRCAN_BB_no2_e13.pdf
- [8] *Nařízení Evropského parlamentu a Rady (EU) 2018/1999*. In: . Evropský parlament a Rada Evropské Unie, 2018. Dostupné také z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/PDF/?uri=CELEX:32018R1999&from=EN>
- [9] *Státní energetická koncepce České republiky* [online]. Praha: Ministerstvo průmyslu a obchodu, 2014 [cit. 2019-05-19]. Dostupné z: https://www.mpo.cz/assets/cz/energetika/statni-energeticka-politika/2016/12/Statni-energeticka-koncepce-_2015_.pdf
- [10] JEVIČ, Petr a Petr HUTLA. Peletovaná alternativní paliva ze spalitelných zbytků a biomasy. *Biom.cz* [online]. 2011 [cit. 2019-04-17]. ISSN 1801-2655. Dostupné z: <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/peletovana-alternativni-paliva-ze-spalitelných-zbytku-a-biomasy>
- [11] IACOVIDOU, Eleni, et al. Technical properties of biomass and solid recovered fuel (SRF) co-fired with coal: Impact on multi-dimensional resource recovery value. *Waste Management* [online]. 2017, **73**, 535-545 [cit. 2019-04-18]. DOI: 10.1016/j.wasman.2017.07.001. ISSN 0956053X. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956053X17304932>

- [12] TOMAN, Zdeněk. Mechanismus a podmínky dokonalého spalování biomasy. *Biom.cz* [online]. 2011 [cit. 2018-11-17]. ISSN 1801-2655. Dostupné z: <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/mechanismus-a-podminky-dokonaleho-spalovani-biomasy>
- [13] MOSKALÍK, Jiří, Ladislav ŠNAJDÁREK a Jiří POSPÍŠIL. Měření teploty tavení popelovin pomocí termo-gravimetrické analýzy. In: *Sborník přednášek z konference Energie z biomasy XV* [online]. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2014, s. 100-101 [cit. 2018-11-17]. ISBN 978-80-214-5016-5. Dostupné z: http://www.eu.fme.vutbr.cz/file/313_1_1/
- [14] KÓL, Přemysl. Spalování tuhých paliv. *Spalovací procesy* [online]. 2011 [cit. 2018-11-17]. Dostupné z: <http://spalovaci-procesy.wz.cz/TP.html>
- [15] BALÁŠ, Marek a Jiří MOSKALÍK. Měření vlhkosti paliv. *Biom.cz* [online]. 2011 [cit. 2018-11-17]. Dostupné z: <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/mereni-vlhkosti-paliv>
- [16] Effect of moisture content. *Forest Research* [online]. [cit. 2019-04-15]. Dostupné z: <https://www.forestresearch.gov.uk/tools-and-resources/biomass-energy-resources/fuel/woodfuel-production-and-supply/woodfuel-processing/drying-biomass/effect-of-moisture-content/>
- [17] KOTLÁNOVÁ, Alice. Metody zkoušení fyzikálně-chemických vlastností tuhých biopaliv. *Biom.cz* [online]. 2010 [cit. 2019-04-04]. ISSN 1801-2655. Dostupné z: <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/metody-zkouseni-fyzikalne-chemickych-vlastnosti-tuhych-biopaliv>
- [18] HORÁK, Jiří a Petr KUBESA. O spalování tuhých paliv v lokálních topeništích (1). *TZB-info* [online]. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 2012 [cit. 2018-11-17]. Dostupné z: <https://energetika.tzb-info.cz/8618-o-spalovani-tuhych-paliv-v-lokalnich-topenistich-1>
- [19] ČSN EN ISO 18134-1. *Tuhá biopaliva - Stanovení obsahu vody - Metoda sušení v sušárně: Část 1: Celková voda - Referenční metoda*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2016.
- [20] ČSN EN ISO 18134-2. *Tuhá biopaliva - Stanovení obsahu vody - Metoda sušení v sušárně: Část 2: Celková voda - Zjednodušená metoda*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2017.
- [21] ČSN EN ISO 18134-3. *Tuhá biopaliva - Stanovení obsahu vody - Metoda sušení v sušárně: Část 3: Obsah vody v analytickém vzorku pro obecný rozbor*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2016.
- [22] BAŠUS, Vladimír. *Příručka měřicí techniky pro strojírenství a energetiku*. Praha: SNTL, 1965.

- [23] NYSTRÖM, Jenny a Erik DAHLQUIST. Methods for determination of moisture content in woodchips for power plants—a review. *Fuel* [online]. 2004, **83**(7-8), 773-779 [cit. 2019-04-04]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236103003788#!>
- [24] KULLENBERG, Ragnar, et al. Dual-Energy X-Ray Absorptiometry Analysis for the Determination of Moisture Content in Biomass. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy* [online]. 2010, **4**(4), 363-366 [cit. 2019-04-03]. DOI: 10.1166/jbmb.2010.1101. ISSN 15566560. Dostupné z: <https://www.researchgate.net/publication/268002728>
- [25] ULLMANN, Vojtěch. Aplikace ionizujícího záření: jaderné a radiační metody. *AstroNuklFyzika* [online]. [cit. 2019-04-03]. Dostupné z: <http://astronuklfyzika.cz/JadRadMetody.htm>
- [26] JENSEN, Peter, et al. Moisture content determination in solid biofuels by dielectric and NIR reflection methods. *Biomass and Bioenergy* [online]. 2006, **30**(11), 935-943 [cit. 2019-04-03]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953406000997>
- [27] DVOŘÁK, Lukáš, Květoslava ŠUSTOVÁ a Jiří MLČEK. Blízká infračervená spektroskopie jako pomocník při kontrole kvality potravin. *Chemické listy* [online]. 2016 [cit. 2019-04-03]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2016_12_868-873.pdf
- [28] Princip MRI. *Funkční magnetická rezonance / fMRI Brno* [online]. [cit. 2019-04-08]. Dostupné z: http://fmri.mchmi.com/main_index.php?strana=13
- [29] MAO, Huazhen, et al. Measurement of water content and moisture distribution in sludge by 1 H nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Drying Technology* [online]. 2015, **34**(3), 267-274 [cit. 2019-04-08]. DOI: 10.1080/07373937.2015.1047952. ISSN 0737-3937. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/07373937.2015.1047952>
- [30] GOVETT, Robert, Terry MACE a Scott BOWE. A Practical Guide For the Determination of Moisture Content of Woody Biomass: A Practical Handbook of Basic Information, Definitions, Calculations, Practices and Procedures for Purchasers and Suppliers of Woody Biomass. *Wisconsin Department of Natural Resources* [online]. 2010 [cit. 2019-04-10]. Dostupné z: <https://dnr.wi.gov/topic/ForestBusinesses/documents/BiomassMoistureContent.pdf>
- [31] O nás. *Výzkumný ústav pícninářský, spol. s r. o. Troubsko* [online]. [cit. 2019-04-24]. Dostupné z: <https://www.vupt.cz/o-nas/>
- [32] Anaerobní digesce. *Biologické metody zpracování odpadů* [online]. [cit. 2019-04-24]. Dostupné z: http://hgf10.vsb.cz/546/bmzo/pages/Anaerobni_digesce.html

- [33] BARTOŠ, Martin, et al. *Analytická chemie I.* [online]. Pardubice, 2004 [cit. 2019-04-25]. Dostupné z: <https://meloun.upce.cz/docs/analchem1/skripta.pdf>
- [34] KARPÍŠEK, Zdeněk. *Matematika IV.* 4. přeprac. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2014. ISBN 978-80-214-4858-2.
- [35] WANG, Shurong a Zhongyang LUO. *Pyrolysis of biomass.* Beijing: Science Press, 2017. GREEN alternative energy resources, v. 1. ISBN 978-3-11-036963-2.
- [36] STUPAVSKÝ, Vladimír a Tomáš HOLÝ. Dřevní štěpka - zelená, hnědá, bílá. *Biom.cz* [online]. 2010 [cit. 2019-04-22]. ISSN 1801-2655. Dostupné z: <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/drevni-stepka-zelena-hneda-bila>
- [37] DOLNÍČEK, Zdeněk. *Laboratorní metody výzkumu* [online]. Olomouc, 2005 [cit. 2019-04-24]. Dostupné z: https://www.geology.upol.cz/upload/studijni_materialy/plne_texty_skript/2005_Dolnicek_Zdenek_Metody_laboratorniho_vyzkumu.pdf
- [38] Susarna_Venticell. *Energetický ústav* [online]. [cit. 2019-04-26]. Dostupné z: http://www.eu.fme.vutbr.cz/uploads/OEI/Palivova_lab/Susarna_Venticell.jpg
- [39] Exsikátor. *Laboratorní technika* [online]. [cit. 2019-04-27]. Dostupné z: <http://www.ped.muni.cz/wchem/sm/hc/labtech/pages/exsikator.html>
- [40] Halogenove_susici_vahy_kern_mls. *Energetický ústav* [online]. [cit. 2019-04-28]. Dostupné z: http://www.eu.fme.vutbr.cz/uploads/OEI/Palivova_lab/halogenove_susici_vahy_kern_mls.jpg

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

Symbol	Veličina	Jednotka
A	obsah popeloviny v palivu	%
h	obsah hořlaviny v palivu	%
H_2	obsah vodíku v palivu	—
H_U	výhřevnost	$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
H_S	spalné teplo	$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
M_1	hmotnost vzorku v surovém stavu	kg
M_2	hmotnost vzorku po vysušení	kg
$m_{1,1}$	hmotnost prázdného plechu pro vzorek	g
$m_{1,2}$	hmotnost plechu se vzorkem před sušením (ref. metoda)	g
$m_{1,3}$	hmotnost plechu se vzorkem po sušení (ref. metoda)	g
$m_{1,4}$	hmotnost referenčního plechu před sušením	g
$m_{1,5}$	hmotnost referenčního plechu po sušení	g
$m_{2,1}$	hmotnost prázdného plechu	g
$m_{2,2}$	hmotnost plechu se vzorkem před sušením (zjed. metoda)	g
$m_{2,3}$	hmotnost plechu se vzorkem po sušení (zjed. metoda)	g
$m_{3,1}$	hmotnost prázdného kelímku s víčkem	g
$m_{3,2}$	hmotnost kelímku se vzorkem a s víčkem před sušením	g
$m_{3,3}$	hmotnost kelímku se vzorkem a s víčkem po sušení	g
$m_{5,0}$	hmotnost vzorku před destilací	g
r	výparné/kondenzační teplo vody	$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
s_1	směrodatná odchylka referenční metody	%
s_2	směrodatná odchylka zjednodušené metody	%
s_3	směrodatná odchylka metody pro analytický vzorek	%
s_4	směrodatná odchylka měření pomocí sušicích vah	%
s_5	směrodatná odchylka destilační metody	%
V_{H_2O}	objem vydestilované vody	cm^3
W	obsah vody v palivu	%
W_1	obsah vody změřený referenční metodou	%
W_2	obsah vody změřený zjednodušenou metodou	%
W_3	obsah vody změřený metodou pro analytický vzorek	%
W_5	obsah vody změřený destilační metodou	%
W_d	dřevařské vyjádření obsahu vody v palivu	%
W_i	vlhkost při i-tém měření danou metodou	%
W_{ref}	vlhkost změřena referenční metodou sušením v sušárně	%
ρ_{H_2O}	hustota vody	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

NIR	near-infrared
O	objem paliva
s	směrodatná odchylka
SE	standard error
T	tok paliva
TAP	tuhé alternativní palivo

SEZNAM OBRÁZKŮ

- Obr. 1.1:** Schematické znázornění tavení testovacího válečku popelu dle normy [13]
Obr. 1.2: Destilační aparatura s chladicí předlohou: podle ASTM; podle Šimka-Ludmily [22]
Obr. 1.3: Schématické znázornění měřicího zařízení [24]
Obr. 2.1: Tvrdé dřevo
Obr. 2.2: Měkké dřevo
Obr. 2.3: Žito
Obr. 2.4: Slunečnice
Obr. 2.5: Biomac TOP A1
Obr. 2.6: Světlice barvířská
Obr. 2.7: Sláma
Obr. 2.8: Hořčice
Obr. 2.9: Lnička
Obr. 2.10: Amarant
Obr. 2.11: Seno
Obr. 2.12: Len
Obr. 2.13: Quinoa
Obr. 2.14: Digestát
Obr. 2.15: Schéma metody kvartace [36]
Obr. 2.16: Laboratorní sušárna Venticell 111 [37]
Obr. 2.17: Tři plechy se vzorky hořčice a prázdný referenční plech v sušárně
Obr. 2.18: Halogenové sušicí váhy Kern MLS [39]
Obr. 2.19: Destilační aparatura
Obr. 2.20: Přehled výsledného obsahu vody u váhových metod

SEZNAM TABULEK

- Tab. 1.1:** Uhlí seřazeno podle geologického staří [1]
Tab. 1.2: Podíl prchavé části hořlaviny u vybraných paliv [4]
Tab. 1.3: Výhřevnost dřeva a kůry v závislosti na obsahu vody [4]
Tab. 1.4: Přeměna surového paliva při spalovacím procesu [4]
Tab. 1.5: Porovnání vybraných metod pro měření vlhkosti dřevních vzorků [23]
Tab. 2.1: Měřená paliva se specifikovanou formou a původem
Tab. 2.2: Výsledky referenční metody
Tab. 2.3: Výsledky zjednodušené metody
Tab. 2.4: Výsledky metody pro analytický vzorek pro tuhý rozbor
Tab. 2.5: Výsledky ze sušicích vah Kern MLS
Tab. 2.6: Porovnání doby procesu sušicích vah na různém množství vzorku sena
Tab. 2.7: Porovnání doby procesu sušicích vah na vzorcích slámy a slunečnice
Tab. 2.8: Výsledky destilační metody

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1: Hodnoty z měření referenční metodou

Příloha 2: Hodnoty z měření zjednodušenou metodou

Příloha 3: Hodnoty z měření metodou pro analytický vzorek pro tuhý rozbor

Příloha 4: Hodnoty z měření sušicími vahami

Příloha 5: Hodnoty z měření destilační metodou

Příloha 1: Hodnoty z měření referenční metodou

Palivo	Číslo vzorku	$m_{1,1}$ [g]	$m_{1,2}$ [g]	$m_{1,3}$ [g]	$m_{1,4}$ [g]	$m_{1,5}$ [g]	W_1 [%]
Tvrdé dřevo	1	32,3	334,6	311,2	32,5	32,3	7,67
	2	32,5	334,4	311,5	32,5	32,3	7,52
	3	32,3	334,1	310,8	32,5	32,3	7,65
Měkké dřevo	1	32,3	250,9	235,0	32,5	32,3	7,18
	2	32,5	252,8	236,8	32,5	32,3	7,17
	3	32,3	254,9	238,9	32,5	32,3	7,10
Žito	1	32,3	442,2	412,0	32,6	32,3	7,29
	2	32,6	457,9	427,5	32,6	32,3	7,08
	3	32,3	470,7	438,2	32,6	32,3	7,34
Slunečnice	1	32,3	369,2	343,1	32,5	32,2	7,66
	2	32,5	385,6	358,6	32,5	32,2	7,56
	3	32,3	377,3	350,9	32,5	32,2	7,57
Biomac TOP A1	1	32,3	332,7	303,5	32,5	32,3	9,65
	2	32,6	349,5	319,1	32,5	32,3	9,53
	3	32,3	333,4	304,3	32,5	32,3	9,60
Světlice barvířská	1	32,3	354,9	336,9	32,6	32,2	5,46
	2	32,6	367,8	349,1	32,6	32,2	5,46
	3	32,4	369,3	349,9	32,6	32,2	5,64
Sláma	1	32,3	433,7	405,4	32,5	32,1	6,95
	2	32,6	458,4	428,6	32,5	32,1	6,90
	3	32,3	434,5	406,2	32,5	32,1	6,94
Hořčice	1	32,3	337,5	318,3	32,5	32,3	6,23
	2	32,6	347,9	329,3	32,5	32,3	5,84
	3	32,3	323,1	305,7	32,5	32,3	5,91
Lnička	1	32,3	453,1	428,5	32,5	32,2	5,77
	2	32,5	446,5	422,4	32,5	32,2	5,75
	3	32,3	441,3	417,4	32,5	32,2	5,77
Amarant	1	32,3	144,4	136,6	32,5	32,2	6,69
	2	32,5	145,4	137,5	32,5	32,2	6,73
	3	32,3	144,1	136,3	32,5	32,2	6,71
Seno	1	32,3	461,3	434,3	32,5	32,2	6,22
	2	32,5	458,9	432,7	32,5	32,2	6,07
	3	32,3	456,8	430,2	32,5	32,2	6,20
Len	1	32,3	381,8	363,7	32,5	32,2	5,09
	2	32,5	386,5	367,6	32,5	32,2	5,25
	3	32,3	379,9	362,0	32,5	32,2	5,06
Quinoa	1	32,3	351,3	326,4	32,5	32,2	7,71
	2	32,5	337,6	313,1	32,5	32,2	7,93
	3	32,3	348,2	323,2	32,5	32,2	7,82
Digestát	1	32,3	181,5	164,4	32,5	32,2	11,26
	2	32,5	160,7	145,7	32,5	32,2	11,47
	3	32,3	176,0	159,4	32,5	32,2	11,34

Příloha 2: Hodnoty z měření zjednodušenou metodou

Palivo	Číslo vzorku	$m_{2,1}$ [g]	$m_{2,2}$ [g]	$m_{2,3}$ [g]	W_2 [%]
Tvrdé dřevo	1	32,3	334,6	311,2	7,74
	2	32,5	334,4	311,5	7,59
	3	32,3	334,1	310,8	7,72
Měkké dřevo	1	32,3	250,9	235,0	7,27
	2	32,5	252,8	236,8	7,26
	3	32,3	254,9	238,9	7,19
Žito	1	32,3	442,2	412,0	7,37
	2	32,6	457,9	427,5	7,15
	3	32,3	470,7	438,2	7,41
Slunečnice	1	32,3	369,2	343,1	7,75
	2	32,5	385,6	358,6	7,65
	3	32,3	377,3	350,9	7,65
Biomac TOP A1	1	32,3	332,7	303,5	9,72
	2	32,6	349,5	319,1	9,59
	3	32,3	333,4	304,3	9,66
Světlice barvířská	1	32,3	354,9	336,9	5,58
	2	32,6	367,8	349,1	5,58
	3	32,4	369,3	349,9	5,76
Sláma	1	32,3	433,7	405,4	7,05
	2	32,6	458,4	428,6	7,00
	3	32,3	434,5	406,2	7,04
Hořčice	1	32,3	337,5	318,3	6,29
	2	32,6	347,9	329,3	5,90
	3	32,3	323,1	305,7	5,98
Lnička	1	32,3	453,1	428,5	5,85
	2	32,5	446,5	422,4	5,82
	3	32,3	441,3	417,4	5,84
Amarant	1	32,3	144,4	136,6	6,96
	2	32,5	145,4	137,5	7,00
	3	32,3	144,1	136,3	6,98
Seno	1	32,3	461,3	434,3	6,29
	2	32,5	458,9	432,7	6,14
	3	32,3	456,8	430,2	6,27
Len	1	32,3	381,8	363,7	5,18
	2	32,5	386,5	367,6	5,34
	3	32,3	379,9	362,0	5,15
Quinoa	1	32,3	351,3	326,4	7,81
	2	32,5	337,6	313,1	8,03
	3	32,3	348,2	323,2	7,91
Digestát	1	32,3	181,5	164,4	11,46
	2	32,5	160,7	145,7	11,70
	3	32,3	176,0	159,4	11,55

Příloha 3: Hodnoty z měření metodou pro analytický vzorek pro tuhý rozbor

Palivo	Číslo vzorku	$m_{3,1}$ [g]	$m_{3,2}$ [g]	$m_{3,3}$ [g]	W_3 [%]
Tvrdé dřevo	1	18,2821	19,4722	19,3804	7,71
	2	17,7294	19,0697	18,9620	8,04
	3	18,0658	19,4309	19,3222	7,96
Měkké dřevo	1	16,7660	18,1772	18,0712	7,51
	2	17,7636	18,8944	18,8092	7,53
	3	18,1171	19,1354	19,0584	7,56
Žito	1	18,1141	26,6949	25,8831	9,46
	2	17,4083	25,6076	24,8487	9,26
	3	16,8681	25,0678	24,2982	9,39
Slunečnice	1	16,3817	17,8546	17,7363	8,03
	2	19,7984	21,0793	20,9774	7,96
	3	14,7660	16,0066	15,9109	7,71
Biomac TOP A1	1	16,6154	18,0104	17,8789	9,43
	2	18,1138	19,3815	19,2610	9,51
	3	19,8077	20,9240	20,8179	9,50
Světlice barvířská	1	18,7042	19,7740	19,7164	5,38
	2	18,8790	20,1297	20,0645	5,21
	3	17,5402	18,7025	18,6394	5,43
Sláma	1	18,0665	19,2379	19,1521	7,32
	2	18,2309	19,5396	19,4453	7,21
	3	16,2833	17,5585	17,4672	7,16
Hořčice	1	18,7890	19,9314	19,8634	5,95
	2	18,9990	20,2097	20,1394	5,81
	3	17,8342	19,0863	19,0026	6,68
Lnička	1	17,6358	25,0614	24,6377	5,71
	2	19,2348	27,0216	26,5710	5,79
	3	18,8362	26,2159	25,7937	5,72
Amarant	1	16,8681	17,9169	17,8477	6,60
	2	17,0547	18,0695	18,0054	6,32
	3	19,2352	20,2691	20,1994	6,74
Seno	1	17,6680	19,0904	18,9981	6,49
	2	18,7043	20,4372	20,3233	6,57
	3	17,8831	19,2121	19,1250	6,55
Len	1	17,8078	19,0561	18,9791	6,17
	2	18,8750	20,3109	20,2294	5,68
	3	17,3560	18,7665	18,6840	5,85
Quinoa	1	17,4087	18,7256	18,6242	7,70
	2	18,1143	19,3372	19,2445	7,58
	3	18,8369	20,1215	20,0224	7,71
Digestát	1	17,4619	18,5315	18,4053	11,80
	2	19,0105	20,1325	20,0067	11,21
	3	17,0507	18,1363	18,0096	11,67

Příloha 4: Hodnoty z měření sušícími vahami

Palivo	Číslo vzorku	Hmotnost vzorku před sušením [g]	Hmotnost vzorku po sušení [g]	W_4 [%]
Tvrdé dřevo	1	3,393	3,112	8,282
	2	4,796	4,405	8,153
	3	4,828	4,437	8,099
Měkké dřevo	1	3,464	3,193	7,823
	2	3,576	3,294	7,886
	3	3,690	3,396	7,967
Žito	1	7,665	7,105	7,306
	2	6,598	6,123	7,199
	3	7,000	6,489	7,300
Slunečnice	1	15,745	14,568	7,475
	2	10,136	9,407	7,192
	3	10,562	9,834	6,893
Biomac TOP A1	1	20,594	18,626	9,556
	2	19,270	17,440	9,497
	3	19,250	17,402	9,600
Světlice barvířská	1	6,952	6,598	5,092
	2	7,171	6,804	5,118
	3	7,139	6,773	5,127
Sláma	1	9,401	8,723	7,212
	2	10,473	9,709	7,295
	3	11,249	10,434	7,245
Hořčice	1	16,353	15,455	5,491
	2	16,293	15,385	5,573
	3	16,020	15,120	5,618
Lnička	1	3,637	3,416	6,076
	2	3,705	3,478	6,127
	3	4,338	4,067	6,247
Amarant	1	3,554	3,301	7,119
	2	3,616	3,362	7,024
	3	3,698	3,437	7,058
Seno	1	23,044	21,491	6,739
	2	13,952	13,042	6,522
	3	16,249	15,179	6,585
Len	1	3,123	2,952	5,476
	2	3,299	3,135	4,971
	3	3,363	3,186	5,263
Quinoa	1	9,598	8,877	7,512
	2	9,576	8,855	7,529
	3	9,654	8,933	7,468
Digestát	1	1,719	1,510	12,158
	2	1,721	1,516	11,912
	3	1,659	1,461	11,935

Příloha 5: Hodnoty z měření destilační metodou

Palivo	Číslo vzorku	$m_{5,0}$ [g]	V_{H_2O} [cm ³]	W_5 [%]
Biomac TOP A1	1	50,1	2,8	5,58
	2	49,4	2,6	5,25
	3	50,2	2,7	5,37
Lnička	1	50,8	1,0	1,96
	2	51,8	1,0	1,93
	3	50,6	1,2	2,37
Seno	1	51,6	1,8	3,48
	2	51,3	2,7	5,25
	3	51,9	2,8	5,39
Digestát	1	29,1	2,0	6,86
	2	25,3	0,8	3,16
	3	27,2	2,5	9,17